

Neue chemische Anwendungen
der Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Florian Holsboer

1974



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Neue chemische Anwendungen
der Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig - Maximilians - Universität
München



vorgelegt
von
Florian Holsboer
aus

München

1974



Berichterstatter: 1. Prof. Dr. Wolfgang Beck
2. Prof. Dr. Gerhard Ertl

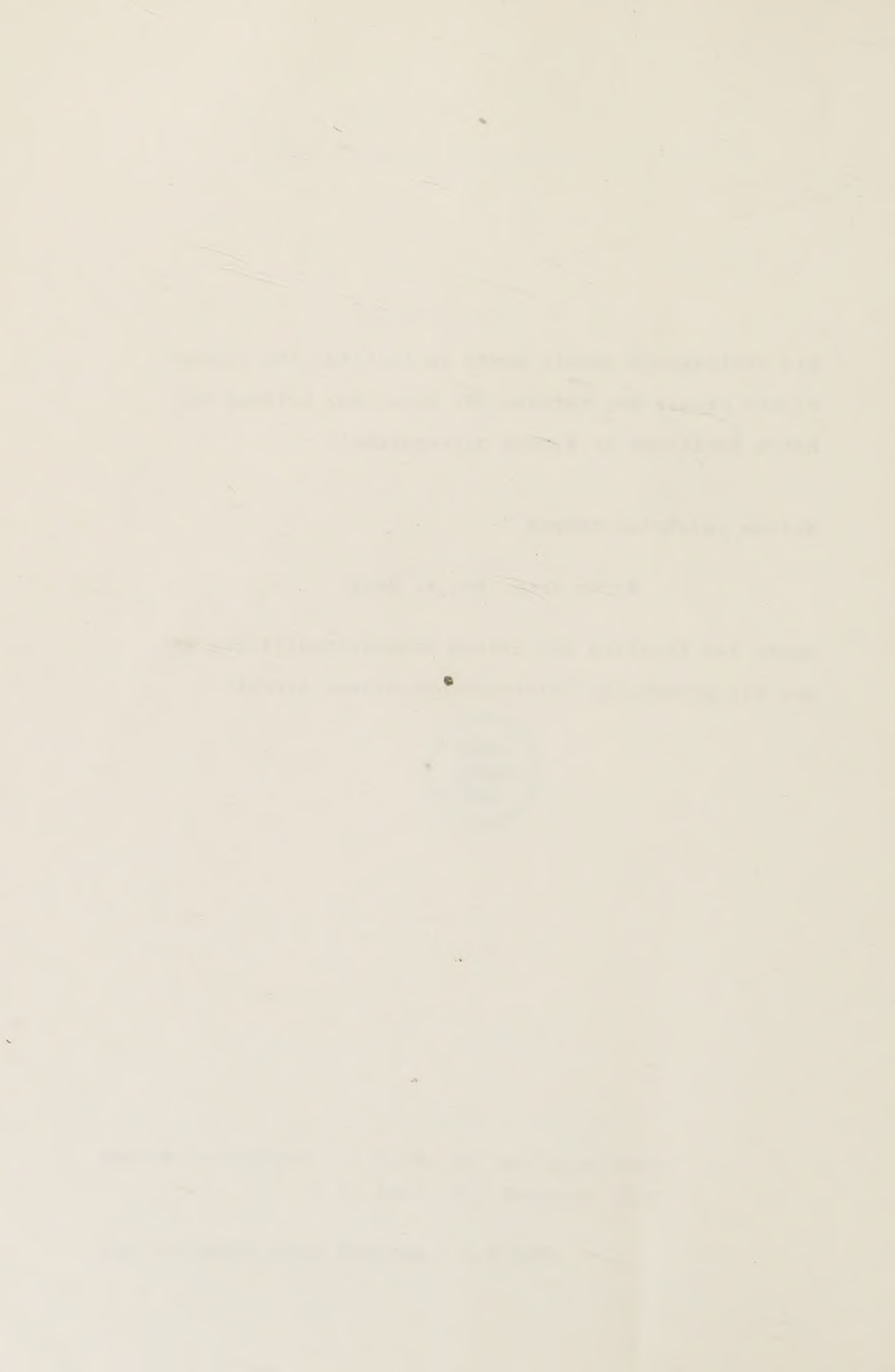
Tag der mündlichen Prüfung: 3.5.1974

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Anorganische Chemie der Universität unter der Leitung von Herrn Professor Dr.W.Beck durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. W. Beck

danke ich herzlich für seinen freundschaftlichen Rat und die großzügige Unterstützung dieser Arbeit.



Herrn Prof.Dr.H.P.Boehm, Herrn Dipl.-Chem.G.Bewer und Herrn Dipl.-Chem.H.Steinle danke ich für die Überlassung der Oberflächenverbindungen und Diskussion der Meßergebnisse.

Für die Anregung zur Durchführung der Messungen am Donor-akzeptor-substituierten Cyclobutadien bin ich Herrn Prof.Dr.R.Gompper, Herrn Dr. G.Seybold und vor allem Herrn Dr.W.Schmidt, der auch das UPE-Spektrum aufnahm und interpretierte, zu Dank verpflichtet.

Herrn Dr.R.Weiß, in dessen Arbeitskreis die Carbokationen hergestellt wurden, danke ich für die Überlassung der Substanzen und anregende Diskussionen.

Herr Dr.J.Kroner stellte die Heterokumulene zur Verfügung. Hierfür und für die Einführung und Hilfestellung bei der Verwendung seines CNDO-2-Programms habe ich besonders zu danken.

Herrn Dipl.-Phys.H.D.Bartunik gilt mein Dank für Aufnahme und Diskussion der Mößbauerspektren.

Für die Herstellung und Überlassung zahlreicher Verbindungen habe ich weiterhin zu danken: Frau G.Platzen, Fräul.E.Rebafka, Herrn Dipl.-Chem.J.Erbe, Herrn Dr.W.P.Fehlhammer, Herrn Dr.P.Kreutzer, Herrn Dipl.-Chem.W.Petri, Herrn Dr.B.Purucker, Herrn Dr.W.Rieber, Herrn Dr.R.Schlodder, Herrn K.Schlöter, Herrn Dr.K.Schorpp und Herrn Dr.U.Schuchardt.

Mein besonderer Dank gilt Frau M.Schlöter für die Anfertigung zahlreicher Zeichnungen.

I N H A L T

1.	Einleitung	1
2.	Erzeugung von Photoelektronen	4
2.1.	Das XPE-Experiment	4
2.2.	Das XPE-Spektrometer	7
3.	Chemische Verschiebungen	9
3.1.	Einfluß der chemischen Umgebung	9
3.2.	Anwendung des Potentialmodells auf chemische Verschiebungen des N 1s Niveaus in Pseudohalogeniden	12
3.3.	Einfluß des Kristallgitters	15
4.1.	Iridiumkomplexe	18
4.1.1.	Beziehung zwischen XPE- und Mößbauer-spektroskopie	18
4.1.2.	(Pseudo-)halogeno-(carbonyl)-bis(triphenylphosphin)-iridium(I), trans-(Ph_3P) ₂ Ir(CO)X	19
4.1.3.	Cyanoolefin-Addukte von (Ph_3P) ₂ Ir(CO)Cl ..	21
4.1.4.	trans-Cyano- und Hydrido-carbonyl-tris-(triphenylphosphin)iridium(I)	26
4.1.5.	Iridium-Nitrosylkomplexe	28
4.1.5.1.	Mößbauer-Spektren von (Ph_3P) ₂ Ir(CO)NO und (Ph_3P) ₃ IrNO	29
4.1.5.2.	XPE-Spektren von Iridium-Nitrosylkomplexen	30
4.2.	Rhodiumkomplexe	36
4.3.	Goldverbindungen	38

4.3.1.	Pseudohalogeno Gold(III)-Komplexe	38
4.3.2.	Gold(I)-Komplexe	41
4.4.	Platinkomplexe	46
4.4.1.	Bis-(triphenylphosphin)-(pseudo)halogeno- Platin(II)- und Bis-(triphenylphosphin)- olefin-Platin(0)-Komplexe	46
4.4.2.	Tetraphenylarsonium-tetra(pseudo-)halogeno- platinat(II)	49
4.4.3.	Bis-(triphenylphosphin)Platin Thioborane ..	50
4.5.	Palladiumkomplexe	55
4.6.	Chrom- Mangan- und Kobaltverbindungen	63
4.6.1.	Chromverbindungen	67
4.6.2.	Manganverbindungen	74
4.6.3.	Kobaltverbindungen	77
4.7.	Iridium- und Palladiumkomplexe mit poly- meren Liganden	84
5.	Untersuchungen an organischen Verbindungen	87
5.1.	Donor-Akzeptor substituiertes Cyclo- butadien	87
5.2.	Untersuchungen an einigen kumulierten Systemen	91
5.3.	XPE-Spektren von (Di-) Cyclopropenylium- kationen	94
6.	Untersuchungen an chemisch veränderten Oberflächen	100
6.1.	Silberverbindungen auf Titandioxid- oberflächen	100

6.2.	Sauerstoffoberflächenverbindungen von Aktivkohle	101
7.	Experimenteller Teil	104
7.1.	Eichmessungen	104
7.1.1.	Eichung der Energieskala	104
7.1.1.1.	Berücksichtigung der Elektronenaustritts- arbeit	105
7.1.1.2.	Einstellungen der Bedienungselemente	107
7.1.1.3.	Linearität der Eichung der X-Achse	109
7.1.1.4.	Zeitabhängigkeit der Eichung der X-Koordinate	111
7.2.	Kalibrierung	113
7.2.1.	Oberflächenaufladung	113
7.2.2.	Verwendung von Referenzlinien	115
7.2.2.1.	Kohlenstoff 1s-Linie als Standard	115
7.2.2.2.	Lithiumfluorid als externer Standard - quantitative Analysen	118
7.2.2.3.	Die As 3d-Linie im $[\text{As}(\text{Ph})_4]^+$ als in- terner Standard	120
7.2.2.4.	Goldbedampfung	121
7.2.2.5.	Verwendung von Indiumfolien	123
7.3.	Probenaufbereitung	123
7.3.1.	Feste Proben	123
7.3.2.	Flüssige Proben	124
7.3.3.	Oberflächenoxidation	124
	Zusammenfassung	129

1. Einleitung

Die erste Anwendung des von Albert Einstein 1905 formulierten photoelektrischen Effekts

$$E_{\text{kin}} = h\nu - IP$$

fanden 1921 H. Robinson [1] und wenig später M. de Broglie [2]. Dabei wurde die Energieverteilung von Photoelektronen nach Röntgenanregung registriert. Diese photographisch aufgezeichneten Spektren zeigten charakteristische lange Ausläufer, die auf der Seite hoher kinetischer Energie scharfe Konturen aufwiesen. Aus der Lage dieser Kanten wurden die Bindungsenergien von Elektronen in verschiedenen Schalen mit geringer Genauigkeit abgeschätzt. Definierte scharfe Linien von ungestreuten Photoelektronen wurden erst zugänglich als K. Siegbahn die Auflösung der frühen Spektrometer wesentlich verbesserte [3].

Nachdem 1958 gezeigt werden konnte, daß die Emissionslinien der Photoelektronen vom Ladungszustand des ionisierten Atoms abhängen [4,5], wurde von K. Siegbahn die Anwendbarkeit dieser Technik auf chemische Probleme erkannt und der Name ESCA (Elektronenspektroskopie für Chemische Analyse) eingeführt [6]. Im Jahre 1967 erschien der erste größere Bericht über systematische röntgenphotoelektronenspektroskopische Untersuchungen an chemischen Verbindungen [7] und wenig später, im Jahre 1970, wurden die ersten kommerziellen Spektrometer auf den Markt gebracht.

Da diese Methode Information über den Ladungszustand jedes beliebigen Elements liefert und die Untersuchung in der kondensierten Phase vorgenommen werden kann, hat sie gerade in der Komplexchemie große Bedeutung erlangt. Um dies zu verdeutlichen, seien hier einige Beispiele aus frühen Arbeiten aus diesem Gebiet zitiert.

K.Siegbahn und Mitarbeiter zeigten an Hand einiger Bis-(triphenylphosphin)platin-Komplexe, daß formale Oxidationsstufen keine Aussage über tatsächliche Elektronendichten zulassen [8]. J.Leigh et al. konnten am Beispiel des Stickstoffkomplexes $[\text{ReCl}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{N}_2]$ aufzeigen, daß der koordinierte Stickstoff stark polarisiert ist [9].

Durch das Auftreten von zwei definierten Emissionslinien, die Eisen(II) und Eisen(III) zuzuordnen sind, fanden D.Leibfritz und W.Bremser im "Berliner-Blau" zwei verschiedene Eisenatome mit verschiedenen lokalisierten Ladungen [10].

Im Oktober 1971 wurde am hiesigen Institut das Röntgenphotoelektronenspektrometer ES 100 der Firma AEI in Betrieb genommen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde versucht, diese neue Technik auf verschiedene Probleme der Komplexchemie der organischen und der Oberflächen-Chemie anzuwenden.

Literatur zu Abschnitt 1

- [1] H. Robinson
Proc. Roy. Soc. A 104, 455 (1921).
- [2] M. de Broglie
C. R. hebdomadaire des Seances Acad. Sci. 172, 274 (1923).
- [3] K. Siegbahn und K. Edvardson
Nucl. Phys. 1, 137 (1956).
- [4] E. Sokolowski, C. Nordling, K. Siegbahn
Phys. Rev. 110, 776 (1958).
- [5] C. Nordling, E. Sokolowski und K. Siegbahn
Arkiv Fysik 13, 483 (1958).
- [6] S. Hagström, C. Nordling und K. Siegbahn
Phys. Letters 9, 235 (1964).
- [7] K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlmann, R. Nordberg,
K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark,
E. S. Karlsson, I. Lindgren und B. Lindgren
ESCA-Atomic, Molecular and Solid State Structures
Studied by Means of Electron Spectroscopy.
Almqvist & Wiksells, Uppsala 1967.
- [8] C. D. Cook, K. Y. Wan, V. Gelius, K. Hamrin, G. Johansson,
E. Olsson, H. Siegbahn, C. Nordling und K. Siegbahn
J. Amer. Chem. Soc. 93, 1907 (1971).
- [9] J. Leigh, J. N. Murrell, W. Bremser und W. G. Proctor
Chem. Commun. 1970, 1661.
- [10] D. Leibfritz und W. Bremser
Chemiker-Ztg. 94, 882 (1972).

2. Erzeugung von Photoelektronen

2.1. Das XPE - Experiment

Wird eine Probe mit Röntgenlicht bestrahlt, so können von ihr Photoelektronen emittiert werden, deren Energieverteilung spektroskopisch erfaßt wird. Die bei der Wechselwirkung von Materie und Röntgenphotonen möglichen Primär- und Sekundärprozesse sind in Abb. 2.1.A verdeutlicht.

Durch den Photoionisationsvorgang werden Elektronen aus verschiedenen Orbitalen einer chemischen Verbindung freigesetzt. Abhängend von den experimentellen Bedingungen, vor allem der Photonenenergie $E_{R\ddot{o}} = h\nu$ werden diese Elektronen entweder im Valenzband nahe dem Fermi-niveau absorbiert (s. Abb. 2.1.B links oben) oder sie verlassen die Probe als freie Photoelektronen mit der kinetischen Energie

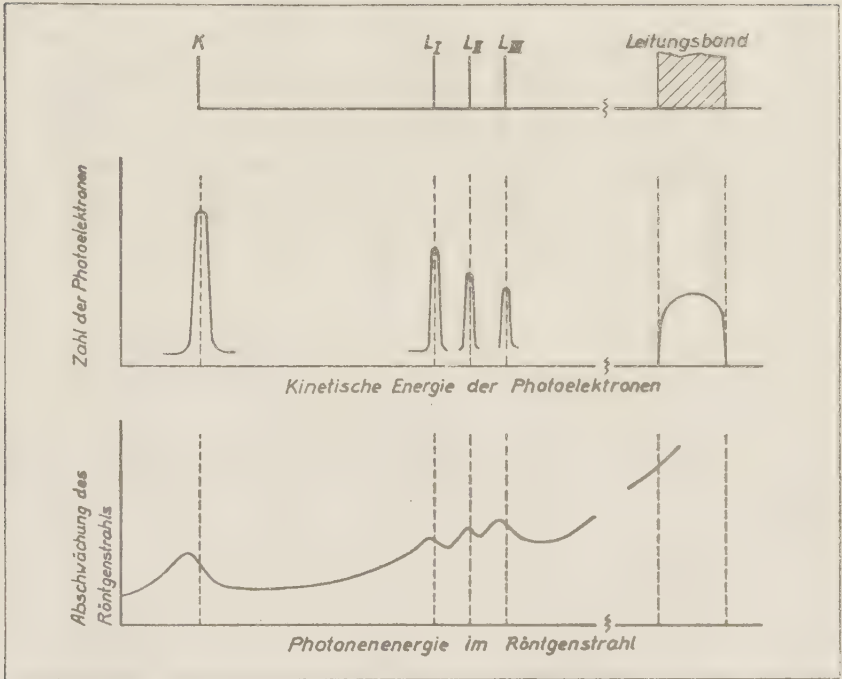
$$E_{kin} = E_{R\ddot{o}} - E_{Bind}$$

wobei E_{Bind} diejenige Energie ist, mit der das Elektron an den Kern gebunden wird.

Während in der Röntgenabsorbtionsspektroskopie die Abschwächung des Röntgenstrahls als Funktion der Frequenz ν gemessen wird, arbeitet die Photoelektronenspektroskopie mit konstanter möglichst monochromatischer Photonenenergie.

Grundsätzlich liefern beide Verfahren die gleiche Information, die aus Röntgenabsorbtionsspektren erhaltenen Linien sind aber wesentlich breiter, da im Valenz- oder

Leitungsband zahlreicher Zustände möglich sind (siehe Abb. 2.1.A).



Vergleich von Photoelektronen- und Röntgenabsorptions-spektrum [7]

Abbildung 2.1.A

Dem Ionisationsvorgang folgt die Auffüllung des entstandenen positiven Lochs durch ein Elektron aus einem energetisch höher gelegenen Orbital. Die bei der Relaxation des Systems freiwerdende Energie kann entweder durch Emission von Röntgenphotonen (Röntgenfluoreszenz) oder durch Emission eines zweiten Photoelektrons (AUGER-Effekt)

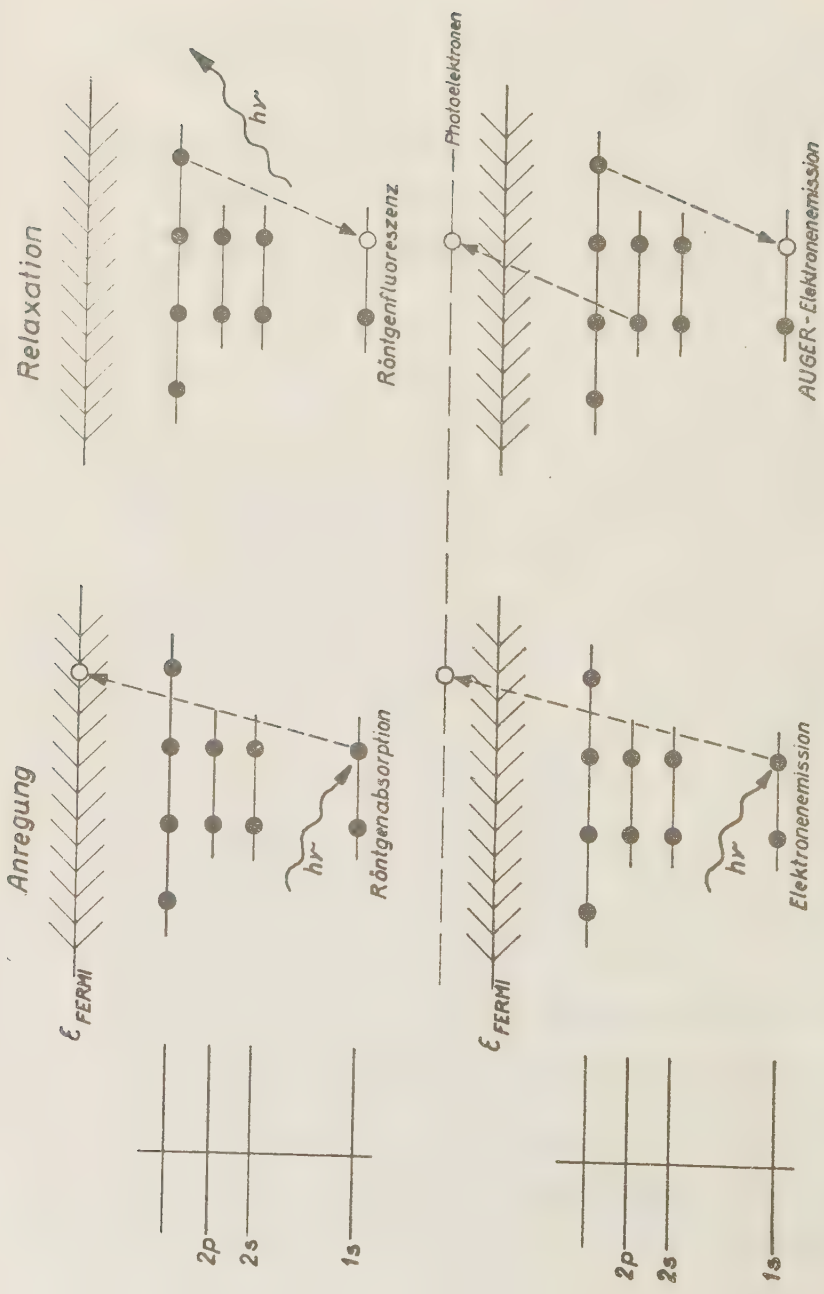


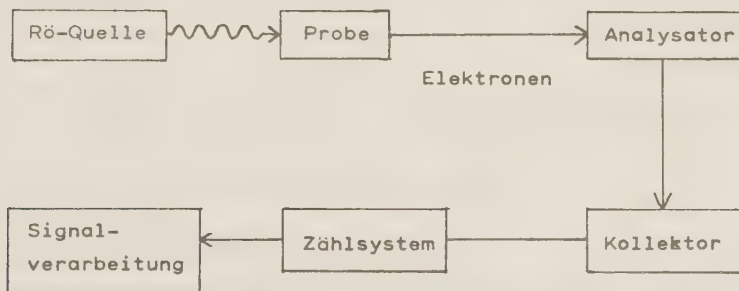
Abb. 2.1.B.

abgegeben werden (siehe Abb. 2.1.B rechte Seite). Welcher der beiden Relaxationsmechanismen beobachtet wird, ist unabhängig von der Primäranregung. In leichten Elementen herrscht der AUGER-Prozess vor, während schwere Elemente vorzugsweise Fluoreszenzspektren zeigen.

Im XPE-Spektrum können primäre Photoelektronen leicht von AUGER-Elektronen unterschieden werden, da die kinetische Energie der letzteren unabhängig von der Anregungsenergie ist.

2.2. Das XPE-Spektrometer

Der experimentelle Aufbau des XPE-Spektrometers geht aus dem Blockdiagramm in Abb. 2.2.A und der Skizze in Abb. 2.2.B hervor.

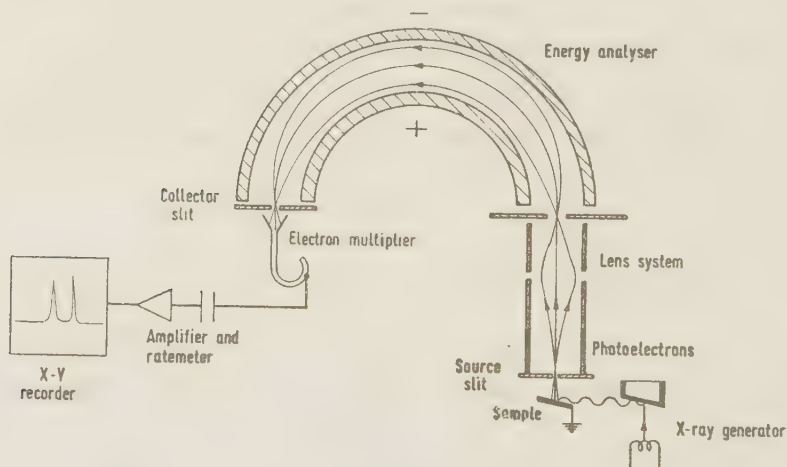


Blockdiagramm des Röntgenphotoelektronenspektrometers

ES 100

Abbildung 2.2.A

Die Röntgenstrahlen treffen von der Antikathode durch ein Aluminiumfenster auf die Probe, die durch ein Schleusensystem in die evakuierte Kammer eingebracht wird. Die emittierten Photoelektronen werden



Arbeitsprinzip des Röntgenphotoelektronenspektrometers
ES 100

Abbildung 2.2.B

durch ein Linsensystem gebündelt und gelangen in den doppelt fokussierenden elektrostatischen Analysator. Nach Austritt aus dem Analysator wurden bei vorgegebener Spannung Elektronen definierter Energie fokussiert und die daraus abgeleiteten Impulse im signalverarbeitenden Teil nach Vorverstärkung gezählt bzw. nach Integration in ein

Analogsignal verwandelt, das zur Steuerung des Y-Eingangs des Registriergeräts verwendet wird. Den gewünschten Spektralbereich überstreicht man durch Überlagerung der Analysatorgrundspannung mit einer synchron zum X-Vorschub des Registriergeräts zeitlinear ansteigenden Eichspannung.

3. Chemische Verschiebungen

Die kinetische Energie eines aus einer definierten Schale eines bestimmten Elements emittierten Photoelektrons hängt neben den meßtechnischen Bedingungen, auf die im experimentellen Teil eingegangen wird, von zwei Parametern ab:

1. Der chemischen Umgebung des ionisierten Atomrumpfs,
2. Dem Einfluß des Kristallgitters, in dem das ionisierte Atom eingebaut ist.

3.1. Einfluß der chemischen Umgebung

Wie K.Siegbahn an Hand von Kohlenstoff 1s und 2s-2p-Slater-Orbitalen gezeigt hat [1], ist das elektrostatische Potential einer L-Schale im Bereich maximaler K-Elektroendichte nahezu konstant. Eine durch veränderte chemische Umgebung bedingte Neuverteilung der Valenzelektronen des gesamten Moleküls führt demnach zu einer fast einheitlichen Potentialänderung im gesamten Rumpf des betrachteten Atoms.

Als Beweis für die Konstanz des durch Valenzelektronen beeinflussten Rumpfpotentials kann angeführt werden, daß Rumpfelektronen verschiedener Orbitale eines Atoms in unterschiedlichen elektronischen Umgebungen gleiche Bindungsenergieunterschiede aufweisen [2]. Die in Tab. 3.1. angeführten Beispiele aus der vorliegenden Arbeit stützen diese Annahme ebenfalls.

	$(4d_{5/2} - 4f_{7/2})$	$(4d_{3/2} - 4f_{5/2})$
$[\text{AsPh}_4][\text{Au}(\text{CN})_4]$	250.6	265.3
$[\text{AsPh}_4][\text{AuCl}_4]$	250.4	265.2
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{AuCH}_3$	250.7	265.5
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{AuCN}$	250.7	265.6
$[\text{AsPh}_4][\text{Pt}(\text{CN})_4]$	242.9	257.1
$[\text{AsPh}_4][\text{PtCl}_4]$	242.8	257.2
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CNO})_2$	243.0	257.3
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtHCl}$	242.9	257.2

Ionisierungsenergieunterschiede von 4d- und 4f-Orbitalen innerhalb gleicher Verbindungen

Tabelle 3.1.

Diese durch unterschiedliche Ladungsverteilung rund um das ionisierte Ion bedingten Ionisierungsenergieunterschiede werden "chemische Verschiebungen" genannt.

Nach einem Vorschlag von Gelius, Roos und P. Siegbahn kann das Rumpfpotential als Überlagerung folgender Beiträge

angesehen werden [3].

- a) Kernladung des ionisierten Atoms
- b) Elektronenverteilung um diesen Kern
- c) Ladungsverteilung im restlichen Molekül

Die chemischen Verschiebungen E_i bestimmter innerer Orbitale können diesem Modell zufolge durch

$$E_i = kq_i + \sum_{j \neq i} \frac{q_j}{R_{ij}} + l \quad (1)$$

angenähert werden worin

q_i = Ladung am Atom i

k = Proportionalitätskonstante

q_j = Ladung an allen dem Atom i benachbarten
Atomen

R_{ij} = Abstand zwischen den Kernen i und j

l = Konstante, die von der Wahl des Referenz-
niveaus abhängt.

Eine Korrelation von Rumpfpotentialdifferenzen mit chemischen XPE-Verschiebungen mit Hilfe des CNDO-2 (Complete Neglect of Differential Overlap) Verfahrens [4] wurde erstmals am Beispiel des C 1s-Niveaus organischer Verbindungen durchgeführt [5] und zeigte gute Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Verschiebungen. Die direkte Berechnung des Rumpfniveaus ist durch ab initio Rechnungen möglich. Allerdings werden dabei stets zu

hohe Werte erhalten, weil die diesem Verfahren zugrundeliegenden Annahmen, wie z.B. die Gültigkeit des Koopmans Theorem, für kernnahe Elektronen nicht mehr uneingeschränkt zutreffen [6].

3.2. Anwendung des Potentialmodells auf chemische Verschiebungen des N 1s Niveaus in Pseudohalogeniden

Die Rumpfpotentialdifferenzen werden gemäß Gleichung (1) aus den mit Hilfe eines CNDO-2-Verfahrens [4] erhaltenen Elementen der Ladungsdichte und Bindungsordnungsmatrix berechnet:

$$\text{Mit } P_{ij} = 2 \sum_m^{\text{occ}} c_{mi} c_{mj} \quad (2)$$

ergibt sich für die Gesamtelektronendichte am Atom A

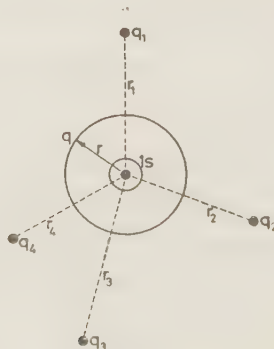
$$P_{AA} - Z_1 = \sum_i^A P_{ii} - Z_1 q_1 = q_1 \quad (3)$$

und entsprechend kann das Potential der Nachbaratome

durch

$$\sum_{j \neq i} \frac{q_j}{R_{ij}} = \frac{P_{ij} - Z_j}{R_{ij}} \quad (4)$$

angenähert werden.



Modell zur Berechnung von chemischen Verschiebungen [5]

Abbildung 3.2.A

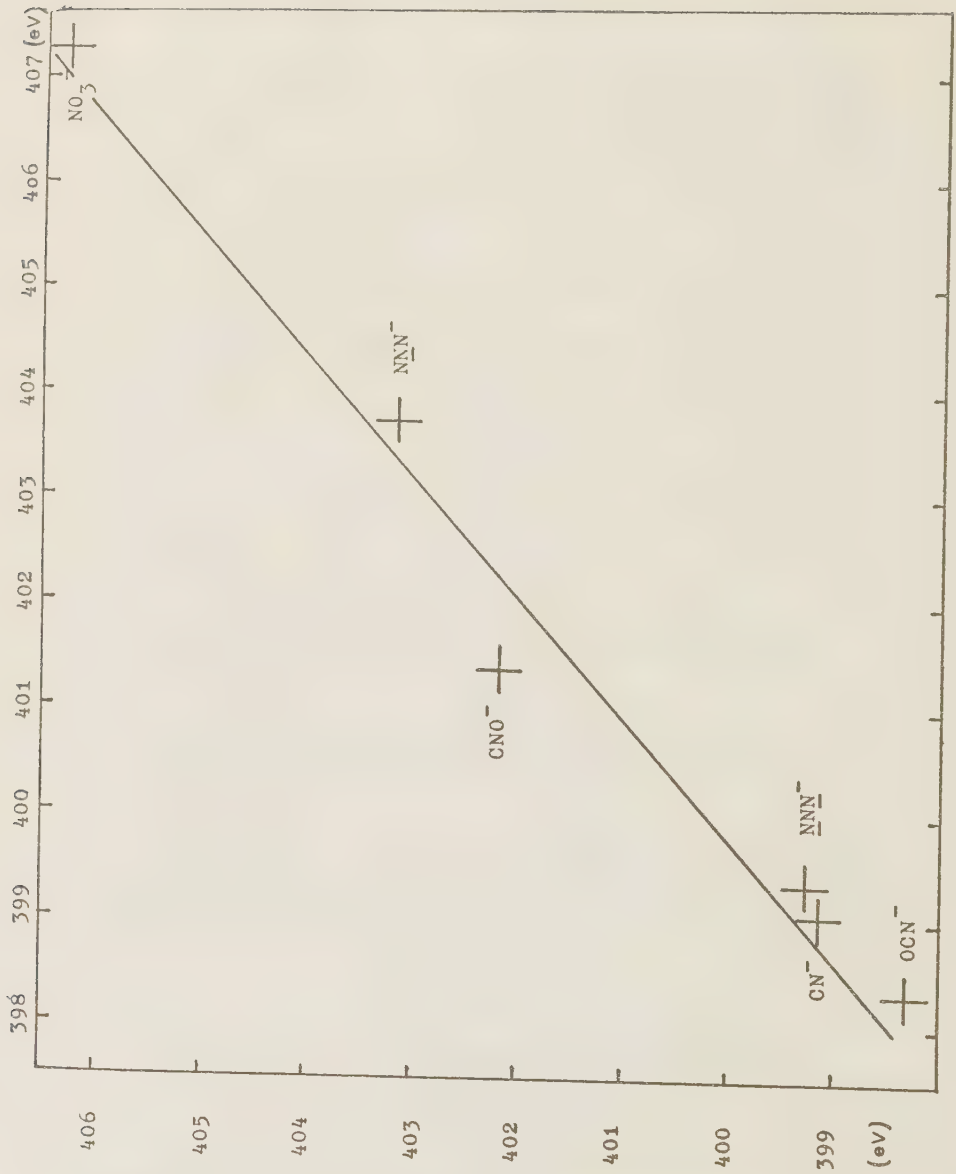
Zur Berechnung der chemischen Verschiebungen wurde als Bezugssystem die Bindungsenergie des 1s Elektrons am Stickstoff im Cyanation gewählt.

Damit ergab sich bei einer Proportionalitätskonstanten von $k = 22,5$ für die Größe 1 ein Wert von 17,2. Mit diesen Parametern errechnen sich nach G.(3) und (4) chemische XPE-Verschiebungen, die mit gemessenen Werten gut übereinstimmen (siehe Tab. 3.2.A und Abb. 3.2.B).

	OCN	CN	NNN	NNN	CNO
Abst. A-B ($\overset{O}{\text{\AA}}$)	1.23	1.17	1.16	1.16	1.17
B-C ($\overset{O}{\text{\AA}}$)	1.17	-	1.16	1.16	1.33
P _{ii} C	0.45	-0.45	-	-	-0.53
P _{ii} N	-0.78	-0.54	-0.81	0.63	0.29
P _{ii} O	-0.66	-	-	-	-0.75
BE N 1s (eV) berechnet	0.0 ⁺	0.8	0.9	4.8	3.8
Be N 1s (eV)	0.0 ⁺	0.7	1.0	5.4	3.0

Tabelle 3.2.A

⁺) definitionsgemäß Null



Berechnete und beobachtete N 1s - Bindungsenergien
in Pseudohalogenidionen und Nitrat

3.3. Einfluß des Kristallgitters

K. Siegbahn und Mitarbeiter fanden für NaCl , NaClO_2 , NaClO_3 und NaClO_4 konstante Na 1s-Bindungsenergien und folgerten aus diesem Ergebnis, daß Gittereffekte vernachlässigt werden können [7].

Am Beispiel der Ionisierungsenergien des Kaliums in KJ, KJO_3 und KJO_4 wurde erstmals gezeigt [8], daß das Kristallgitter einen beträchtlichen Beitrag zur chemischen Verschiebung leisten kann.

Der Einfluß des Gitters auf die Bindungsenergien kann durch die Madelunggleichung näherungsweise bestimmt werden:

$$(\Delta E_b)_{\text{gitter}} \approx \frac{q}{4\pi \cdot \epsilon} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right)$$

worin ϵ die Dielektrizitätskonstante und r_1 und r_2 Gitterabstände von Gegenionen sind.

In einfachen Salzen mit ähnlicher Struktur vereinfacht sich Gl.(5) so, daß

$$(\Delta E_b)_{\text{gitter}} \sim \Delta q$$

wird [8] und somit neben den chemischen Einflüssen auch der Beitrag des Gitters zu ΔE_b der Ladungsänderung am betrachteten Atom proportional ist.

In der vorliegenden Arbeit wurden chemische Verschiebungen fast ausschließlich an Nicht- bzw. Halbleitern ähnlicher Struktur untersucht.

In den Salzen vom Typ $[\text{As}(\text{Ph})_4]^+ \text{X}^-$ (siehe Tab. 3.2.B)

wurde die As 3d-Linie als interner Standard verwendet (siehe experimentellen Teil).

$[(C_6H_5)_4As]^+X^-$	(As 3d - C 1s)
X 3 $[Au(CN)_4]^-$	239.9
$[AuCl_4]^-$	239.9
$[Au(SCN)_4]^-$	239.8
$[Au(N_3)_4]^-$	240.2
$[Au(CN)_4R]^-$	239.8
$[Pt(CNO)_4]^-$	240.1
$[Pt(N_3)_4]^-$	239.9
$[Pt(CN)_4]^-$	240.2
$[Pt(SCN)_4]^-$	239.8
$[Pt(NCO)_4]^-$	239.8
NCO	240.1
CNO	240.0
N ₃	239.8
CN	240.0

As 3d und C_{1s} - Bindungsenergiedifferenzen

Tabelle 3.2.B

Um ausschließen zu können, daß sich die As 3d-Emission durch Gittereinflüsse verändert, wurde sie bei allen untersuchten Verbindungen mit der vom Kristallgitter unabhängigen C 1s-Linie des Kohlenstoffs verglichen. Die As 3d - C 1s Bindungsenergiedifferenzen sind im Rahmen der Meßgenauigkeit konstant, was bedeutet, daß hier Madelungenergieunterschiede keinen Einfluß auf die chemischen Verschiebungen der betreffenden Anionen haben.

Literatur zu Abschnitt 3

- [1] K.Siegbahn, C.Nordling, G.Johansson, J.Hedman,
P.F.Heden, K.Hamrin, U.Gelius, T.Bergmark,
L.O.Werme, R.Manne und Y.Baer
"ESCA Applied to free Molecules"
North Holland, Amsterdam, 1969, Seite 104.
- [2] C.S.Fadley, S.B.M.Hagström, M.P.Klein und
D.A.Shirley
J.Chem.Phys. 48, 3779 (1968).
- [3] U.Gelius, B.Roos und P.Siegbahn
Chem.Phys.Lett. 4, 471 (1970).
- [4] J.A.Pople
J.Chem.Phys. 37, 53, 60 (1962).
- [5] Lit [7], Abschnitt 1.
- [6] H.Basch und L.C.Snyder
Chem.Phys.Letters 3, 333 (1969).
- [7] A.Fahlmann, R.Carlsson und K.Siegbahn
Arkiv Kemi 25, 301 (1966).
- [8] J.C.Carver, G.K.Schweitzer und T.A.Carlsson
J.Chem.Phys. 57, 973 (1972).

4.1. Iridiumkomplexe

4.1.1. Beziehung zwischen XPE- und Mößbauerspektroskopie

Sowohl durch XPE- als auch durch Mößbauerspektroskopie sind Aussagen über Elektronendichteverchiebungen möglich. Da die Isomerieverchiebungen in den Mößbauerspektren ein Maß für s-Elektronendichteverchiebungen sind, und chemische Verschiebungen in XPE-Spektren auf Gesamtelektronendichtedifferenzen beruhen, ergänzen sich diese Methoden [1 - 4].

Die Zunahme der Isomerieverchiebung der γ -Linie des Zentralmetalls entspricht einer Erhöhung der s-Elektronendichte am Kern. Bei Metallkomplexen läßt sich eine positive Isomerieverchiebung zurückführen auf

a) Erhöhung der s-Population in der Valenzschale (durch σ -Donor-Liganden)

oder auf

b) eine Erniedrigung der d-Population in der Valenzschale (durch π -Akzeptor-Liganden). Dadurch werden Valenz-s-Elektronen weniger gut vom Kern abgeschirmt.

Da im Fall a) die Gesamtelektronendichte zunimmt, wird man die Rumpfelektronen des betreffenden Atoms leichter durch Photoionisation mittlieren können, als im Fall b), in dem die Gesamtelektronendichte abnimmt. Es läßt sich

Ligand	Isomerieverschiebung der ν -Linie des Zen- tralmetalls	Bindungsenergie der Rumpfelektro- nen des Metalls
σ -Donor	nimmt zu	nimmt ab
π -Akzeptor	nimmt zu	nimmt zu
π -Donor	nimmt ab	nimmt ab

Zusammenhang zwischen Isomerieverschiebungen und Bin-
dungsenergien

Tabelle 4.1.1.

also mit Hilfe der XPE-Spektroskopie entscheiden, ob die
Isomerieverschiebung der Mößbauerlinie eines Kerns auf
 σ -Donor oder π -Akzeptorwirkung des Liganden zurückzu-
führen ist.

4.1.2. (Pseudo-)halogeno-(carbonyl)-bis(triphenyl- phosphin)-iridium(I), $\text{trans}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{X}$ [3]

Aus Tabellen 4.1.2.A und B geht hervor, daß Substitution
von X durch Halogenid- und Pseudohalogenid-Liganden die
Gesamtelektronendichte, die s-Elektronendichte und den
elektrischen Feldgradienten am Iridium-Zentralatom nur
unwesentlich beeinflußt. Dagegen werden die IR-Frequen-
zen [5] wie auch die IR-Intensitäten [6] der CO-Bande

	Ir 4f _{5/2}	Ir 4f _{7/2} (eV)	Lit
(Ph ₃ P) ₂ Ir(CO)X			
X= F	64.6	61.6	[5]
Cl	64.6	61.6	[5]
Br	64.5	61.4	[5]
J	64.5	61.4	[5]
N ₃	64.5	61.5	[5]
NCO	64.6	61.6	[5]
NCS	64.6	61.6	[5]
C(CN) ₃	64.6	61.6	[7]
N ₄ CCF ₃	64.7	61.7	[8]

Iridium 4f-Bindungsenergien für Iridiumkomplexe vom Typ (Ph₃P)₂Ir(CO)X relativ zu C 1s = 285.0 eV

Tabelle 4.1.2.A

	I.S. (mm/sek)	Q.S. (mm/sek)
(Ph ₃ P) ₂ Ir(CO)X		
X= Cl	-0.51 ±0.02	6.54 ±0.02
Cl[9]	-0.49 ±0.015	7.74 ±0.03
Br[9]	-0.53 ±0.015	6.92 ±0.03
N ₃	-0.44 ±0.02	7.51 ±0.02
SCN	-0.46 ±0.03	7.42 ±0.06

Mößbauer Isomerieverschiebungen und Quadrupolaufspaltungen für Iridiumkomplexe vom Typ (Ph₃P)₂Ir(CO)X. Isomerieverschiebungen sind relativ zu Ir in einer Osmiumquelle gemessen.

Tabelle 4.1.2.B

bei Variation des Liganden X deutlich verändert, was darauf schließen läßt, daß Ladungsänderungen, bedingt durch verschiedene Liganden X über das Metall hinweg von der transständigen Carbonylgruppe kompensiert werden und damit die Elektronendichten am Iridium in diesen Verbindungen konstant bleiben.

4.1.3. Cyanoolefin-Addukte von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ [2]

Die Bindung von Olefinen an Übergangsmetalle war Gegenstand zahlreicher theoretischer und experimenteller Untersuchungen [10-12]. Olefinkomplexe sind als Zwischenstufen bei der katalytischen Hydrierung und Hydroformylierung ungesättigter Kohlenwasserstoffe von Bedeutung.

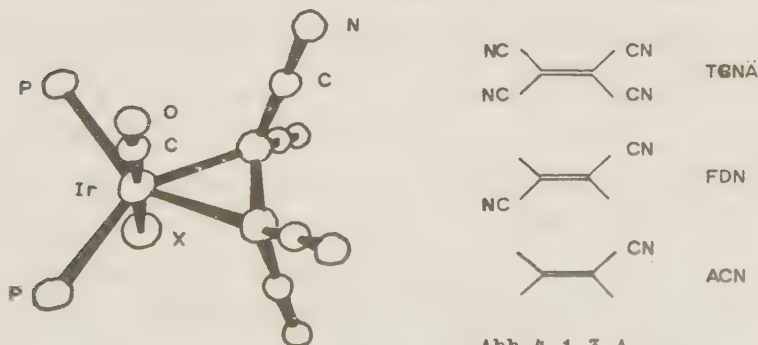


Abb.4.1.3.A

Die strukturellen und elektronischen Konsequenzen der hier behandelten Cyanoolefin Koordination an Iridium(I)-Komplexe ist an Hand von Röntgenstrukturanalysen [13], IR-Messungen und Stabilitätskonstanten [14] diskutiert worden.

In dem durch Umsetzung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ mit TCNA erhaltenen Addukt $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{ClTCNA}$ ist das Iridium trigonal bipyramidal von den Liganden umgeben, wobei die beiden Phosphoratome und die beiden Olefinkohlenstoffatome in einer Ebene liegen. Ähnliche Strukturen sind für Addukte mit Acrylsäurenitril (ACN) und Fumarsäuredinitril (FDN) an $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ zu erwarten (siehe Abb. 4.1.3.A)

Die Bindungsverhältnisse in diesen Iridium-Olefin-komplexen lassen sich im Sinne des Dewar- Chatt- Duncanson-Modells [10,11] folgendermaßen beschreiben:

Ein leeres $5d6s6p^2$ -Hybridorbital des Iridiums überlappt mit der bindenden π^b -Elektronendichte des Olefins unter Bildung einer σ -Bindung. Weiterhin entsteht durch Überlappung des $5d6p$ -Hybridorbitals mit leeren π^* -Orbitalen des Liganden eine π -Rückbindung.

Die XPE- und Mößbauer-Ergebnisse (siehe Tabelle 4.1.3.A) stehen im Einklang mit diesem Modell. Die η -Acidität des Olefins nimmt mit der Zahl der Cyanosubstituenten zu, entsprechend nehmen die Elektronendichten am Zentralatom ab. Es werden also bei Koordination von Olefin an $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ insgesamt Metall-d-Elektronen in leere π -Orbitale des Liganden delokalisiert. Diese $d\pi - p\pi$ -Metall-Ligandbindung äußert sich auch in der Zunahme der Elektronendichte am Cyanostickstoff, was in Einklang mit Ladungsdichteberechnungen nach dem CNDO-2-Verfahren und XPE-Messungen an TCNA und TCNA^{2-} steht (siehe Tab. 4.1.3.B).

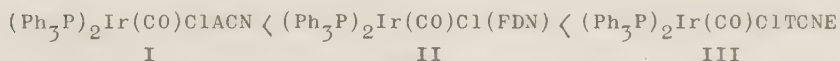
	Ir $4f_{5/2} 4f_{7/2}$ (eV)	IS(mm/sec)	QS(mm/sec)
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{ClACN}$	66,1; 63,2	-0.78 0.02	4.31 0.04
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{ClFDN}$	66,4; 63,4	-0.68 0.02	3.43 0.04
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{ClTCNA}$	67.0; 64.0	-0.74 0.02	1.83 0.04

Ir 4f-Bindungsenergien und Mößbauerergebnisse von Iridium-olefinkomplexen

Ir-4f-Bindungsenergien sind auf $\text{Au } 4f_{5/2} = 85.0 \text{ eV}$ bezogen
Isomerieverschiebungen relativ zu Ir in einer Osmiumquelle

Tabelle 4.1.3.A

Im Mößbauerspektrum äußert sich Delokalisierung der 5d - Elektronen vom Metall zum Liganden als Entschirmung der Iridium-6s-Elektronen vom Kern. Würde nur die Metall-Ligand π -Rückbindung eine Rolle spielen, so würde die Isomerieverschiebung in der Reihe



zunehmen. Wie Tabelle 4.1.3.A zeigt, bleibt sie jedoch konstant. Dabei muß berücksichtigt werden, daß ein positiver (direkter) Beitrag der 6s-Elektronen zur s-Elektronendichte am Kern, wie er von einer Ligand $\rightarrow$ Metall σ -Bindung geleistet wird, etwa doppelt so groß ist, wie ein negativer (indirekter), der durch eine 6s-Entschirmung die

	TCNÄ	TCNÄ ²⁻	(Ph ₃ P) ₂ Ir(CO)Cl-TCNÄ
N 1s (eV)	397.7	396.8	397.3
Ladungs- dichte	5.13	5.47	-

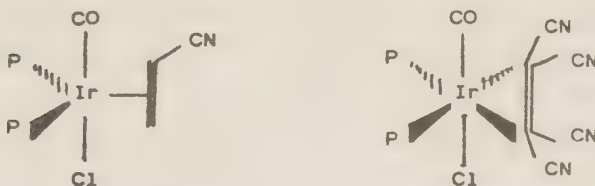
N 1s-Bindungsenergien (relativ zu C 1s = 285.0 eV)
und Ladungsdichten

Tabelle 4.1.3.B

s-Elektronendichte am Kern erhöht. Eine σ -Donation zum Metall hin erhöht die s-Elektronendichte am Kern mehr als eine betragsmäßig gleiche π -Delokalisierung. Für die Verbindungen I $\rightarrow$ III bedeutet dies:

- Die Ligand $\rightarrow$ Metall σ -Bindung nimmt von I $\rightarrow$ III ab, was auf Verringerung der Olefin π^b -Elektronendichte von ACN über das FDN zum TCNÄ zurückzuführen ist.
- Die Metall $\rightarrow$ Ligand π -Rückbindung nimmt von I $\rightarrow$ III entsprechend vermehrter π -Acidität der Liganden zu, und zwar in stärkerem Maße als die σ -Donation in der Reihe abnimmt. Da die relative s-Elektronendichteerhöhung durch σ -Donation aber wesentlich größer ist als die durch s-Elektronenentschirmung (d-Delokalisierung), bleiben die Isomerieverschiebungen konstant.

Im Rahmen dieses Modells kann das Olefin als einzähniger Ligand (A) aufgefaßt werden, sofern die σ -Bindung über die π -Bindung dominiert. Im umgekehrten Fall kann das Olefin als zweizähniger Ligand formuliert werden (Iridacyclopropan, B) mit Iridium in der Mitte eines



Oktaeders. Der Übergang von der trigonal-bipyramidalen (σ -Bindung dominiert) zur oktaedrischen Struktur ist mit einer Erhöhung der Symmetrie verbunden, die sich durch starke Verringerung der Quadrupolaufspaltung äußern sollte. Tatsächlich wird eine starke Abnahme der Quadrupolaufspaltung in Richtung I $\rightarrow$ II $\rightarrow$ III festgestellt (siehe Tab. 4.1.3.A).

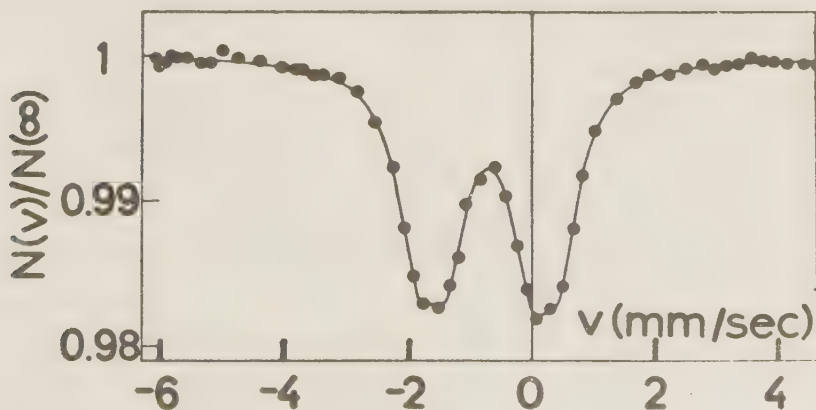


Abb. 4.1.3.B Mößbauerspektrum von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{CN})_3$

4.1.4. trans-Cyano- und hydrido-carbonyl-tris(triphenylphosphin)iridium(I), $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Ir}(\text{CO})\text{H}$ und $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Ir}(\text{CO})\text{CN}$ [2]

Für die beiden Verbindungen $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Ir}(\text{CO})\text{X}$ mit $\text{X} = \text{H}$ bzw. CN kann in Analogie zu $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Ru}(\text{NO})\text{H}$ [15] eine trigonalbipyramidale Struktur angenommen werden, bei der das Metall und die drei Phosphoratome in einer Ebene liegen. Durch Substitution der η -aciden Cyano-Gruppe durch den starken σ -Donor Hydrid wird die Isomerieverschiebung erhöht und die Ir 4f-Bindungsenergien abgesenkt (siehe Tab. 4.1.4.)

	$(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Ir}(\text{CO})\text{H}$	$(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Ir}(\text{CO})\text{CN}$
Ir 4f _{5/2} (eV)	64.7	65.7
Ir 4f _{7/2} (eV)	61.6	62.8
I.S. (mm/sec)	-0.56 ± 0.02	-0.72 ± 0.02
Q.S. (mm/sec)	-	1.31 ± 0.04
ν_{CO} (cm ⁻¹)	1917	1970
[Lit]	[16]	[17]

XPE- und Mößbauerdaten für $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Ir}(\text{CO})\text{H}$ und $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Ir}(\text{CO})\text{CN}$. Ir 4f-Bindungsenergien sind auf $\text{Au}_{5/2} = 85.0$ eV bezogen.

Tabelle 4.1.4.

Während sich die Isomerieverschiebungen jedoch nur um 0.16 mm/sec unterscheiden, ist die Ir-4f-Bindungsenergie-differenz von 1.2 eV beträchtlich.

Nach 4.1.1. erklärt sich dieser Befund damit, daß sowohl Hydrid als auch (in geringerem Maße) Cyanid die s-Elektronendichte am Metall erhöhen, die Gesamtelektronendichte jedoch durch H^- zu- und durch CN^- abnimmt.

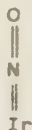
4.1.5. Iridium-Nitrosylkomplexe [3]

In Nitrosyl-Metallkomplexen unterscheidet man zwei verschiedene Metall-Ligand-Bindungen [18],

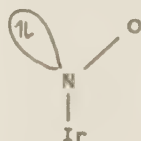
- a) Lineare Metall-NO-Bindung, in der der NO-Ligand als positiv geladenes, dem CO isosteres, Nitrosylkation formuliert werden kann

und

- b) gewinkelte Metall-NO-Bindung ($\angle \text{M-N-O } 120^\circ$) mit formal negativ geladenem NO^-



a) sp-hybridisierter
Stickstoff



b) sp^2 -hybridisierter
Stickstoff

Durch XPE- und Mößbauer-Daten an Iridium-Nitrosylkomplexen lassen sich die aus Strukturanalysen und Infrarotuntersuchungen abgeleiteten Bindungsvorstellungen bestätigen und erweitern.

4.1.5.1. Mößbauer-Spektren von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{NO}$ und $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{IrNO}$

Die beiden Iridiumkomplexe $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{NO}$ und $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{IrNO}$ können entweder Ir(I)-Komplexe mit NO^- oder Ir(-I)-Komplexe mit NO^+ als Ligand sein. In den beiden Verbindungen sind nach Röntgenstrukturanalysen die Ir-N-O Bindungen linear, so daß jeweils Iridium in $5d^{10}$ Konfiguration vorliegt.

Die Isomerieverschiebung in $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{NO}$ ist nahezu gleich der in $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$, obwohl in letzterer Verbindung eine $5d^8$ -Konfiguration vorliegt. Offensichtlich wird durch den starken π -Akzeptor NO^+ die effektive $5d$ -Population so weit unter die einer formal besetzten d -Schale herabgesenkt, daß die Abschirmung der s -Elektronen gegenüber dem Kern in beiden Verbindungen gleich

	I.S. ($\text{mm}/\text{sec}^{-1}$)	Q.S. ($\text{mm}/\text{sec}^{-1}$)
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{NO}$	-0.57 ± 0.02	2.15 ± 0.02
$(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{IrNO}$	-0.84 ± 0.02	1.27 ± 0.04

Mößbauer Daten von Iridium-Nitrosylkomplexen. I.S.-Werte sind relativ zu Ir in einer Osmiumquelle

Tabelle 4.1.5.A

groß ist. In $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{IrNO}$ ist die Isomerieverschiebung um $0.27 \text{ mm}/\text{sec}$ negativer als in $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{NO}$, was die

stärkere π -Acidität der Carbonylgruppe gegenüber dem Phosphinliganden bestätigt. Die Quadrupolaufspaltungen sind in den beiden Iridium-Nitrosylkomplexen, in denen das Iridium tetraedrisch von den Liganden umgeben ist, erwartungsgemäß wesentlich kleiner als in d^8 -Systemen mit quadratisch-planarer Struktur.

4.1.5.2. XPE-Spektren von Iridium-Nitrosylkomplexen

Die Ir 4f-Bindungsenergien der Komplexe $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{IrNO}$ und $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{NO}$ mit linearer Ir-N-O-Bindung sind gleich bzw. größer als in $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{X}$ ($\text{X} = \text{Hal}$) (siehe Tab. 4.1.5.B). Dies bestätigt die schon aus Mößbauerdaten hervorgegangene starke 5d-Elektronendelokalisierung durch den Nitrosylliganden (" NO^+ ") und zeigt auf, wie wenig formale Oxidationsstufen $[\text{Ir} (-\text{I}) \text{ in } (\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{NO} \text{ bzw. } \text{Ir}(+\text{I}) \text{ in } (\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}]$ über tatsächliche Elektronendichten aussagen.

Ein Vergleich der N 1s-Bindungsenergien von Nitrosylkomplexen, für die verschiedene Ir-N-O-Bindungswinkel beobachtet wurden, zeigt, daß die Elektronendichte am Nitrosylkation größer sein kann, als im 'Nitrosylanion' (siehe Tab. 4.1.5.C). Die Ir-N-O-Bindungswinkel sind in $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{NO})\text{Cl}]^+$ 124° und im $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Ir}(\text{NO})\text{H}]^+$ etwa 175° , so daß man im ersten Fall NO^- und im zweiten NO^+ als Ligand formulieren würde. Aus den N 1s-Bindungsenergien folgt jedoch, daß mehr negative Ladung auf linear koordiniert

niertem "NO⁺" ist, als auf dem formal als Anion gebundenem NO.

	Ir 4f _{5/2,7/2}	Lit (Darst.)
(Ph ₃ P) ₂ Ir(CO)NO	65.1 62.1	[19]
(Ph ₃ P) ₃ IrNO	64.6 61.6	[19]
(Ph ₃ P) ₂ IrNOCl ₂	65.3 62.4	[20]
[(Ph ₃ P) ₃ Ir(NO)H] ⁺	65.5 62.5	[21]
ClO ₄ ⁻		
[(Ph ₃ P) ₂ Ir(CO)(NO)Cl] ⁺	66.3 63.5	[22]
BF ₄ ⁻		
[(Ph ₃ P) ₂ Ir(CO)(NO)J] ⁺	66.3 63.6	[23]
BF ₄ ⁻		
(Ph ₃ P) ₂ Ir(NO)HCl	65.0 62.0	[19]

Ir-4f-Bindungsenergien von Iridium-Nitrosylkomplexen

Tabelle 4.1.5.B

Durch starke Rückbindung bei linearer M-N-O-Bindung kann die Elektronendichte am Nitrosylstickstoff soweit erhöht werden, daß sie die auf gewinkelt gebundenem "NO⁻" übertrifft.

Dies erklärt auch, weshalb die NO-Streckfrequenzen zur Unterscheidung von linear bzw. gewinkelt koordinierte Nitrosylgruppen, ungeeignet sind. So absorbiert der NO-Ligand in (Ph₃P)₃IrNO mit "NO⁺" bei 1600 cm⁻¹ und 1723 cm⁻¹ in [(Ph₃P)₂Ir(CO)(NO)Cl]⁺ mit "NO⁻" als Liganden.

	N 1s (eV)	M-N-O Winkel	NO (cm ⁻¹)
(Ph ₃ P) ₂ Ir(CO)NO	400.5	174° (NO ⁺)	1645
(Ph ₃ P) ₃ IrNO	400.3	180° (NO ⁺)	1600
(Ph ₃ P) ₂ Ir(NO)Cl ₂	401.5	123° (NO ⁻)	1560
[(Ph ₃ P) ₃ Ir(NO)H] ⁺ ClO ₄ ⁻	400.9	175° (NO ⁺)	1780
[(Ph ₃ P) ₂ Ir(CO)(NO)Cl] ⁺ BF ₄ ⁻	403.4	124° (NO ⁻)	1723
[(Ph ₃ P) ₂ Ir(CO)(NO)J] ⁺ BF ₄ ⁻	403.2	124° (NO ⁻)	1723
(Ph ₃ P) ₂ Ir(NO)HCl	401.2	-	1545

N 1s-Bindungsenergien, NO-Streckfrequenzen und Bindungswinkel in Ir- und NO-Komplexen

P.Finn und W.L.Jolly [24] beobachteten N 1s-Bindungsenergien von 400.3 eV für (Ph₃P)₃IrNO und N 1s = 399.6 eV für (Ph₃P)₂Ir(CO)NO, die mit der hier gegebenen Interpretation nicht in Einklang stehen.

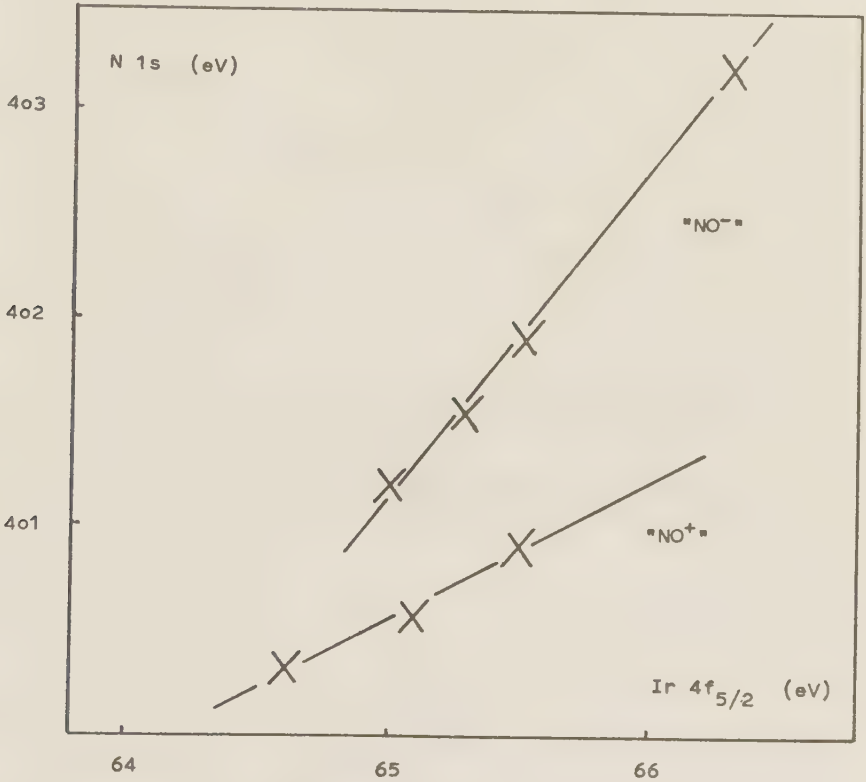
Tabelle 4.1.5.C

Einem Diagramm, in dem Iridium 4f- gegen Stickstoff 1s-Bindungsenergien aufgetragen sind, ist zu entnehmen (siehe Abb. 4.1.5.), daß das Verhältnis

$$\frac{\text{BE N 1s}}{\text{BE Ir 4f}} = 1.75 \text{ (NO}^{-}\text{)}; \quad \frac{\text{BE N 1s}}{\text{BE Ir 4f}} = 0.75 \text{ (NO}^{+}\text{)}$$

im Falle gewinkelter Metall-NO-Bindung wesentlich größer ist. Offensichtlich wird die Elektronendichte am Nitrosyl-

stickstoff bei linearer Koordination weniger durch elektronische Veränderung am Iridium beeinflusst, als bei gewinkelter M-NO-Bindung.



Ir-4f: N 1s - Diagramm von Ir-Nitrosylkomplexen

Abbildung 4.1.5.

Literatur zu Abschnitt 4.1.

- [1] F.Holsboer und W.Beck
Z.Naturforsch. 27b,884(1972).
- [2] F.Holsboer, W.Beck und H.D.Bartunik
Chem.Phys.Letters 18,217(1973).
- [3] F.Holsboer, W.Beck und H.D.Bartunik
J.C.S.Dalton, 1973,1828.
- [4] I.Adams, J.M.Thomas, G.M.Bancroft, K.D.Butler
und M.Barber
Chem.Comm. 751(1973).
- [5] L.Vaska und J.Peone
Chem.Comm. 418(1971).
- [6] R.Schlodder, S.Vogler und W.Beck
Z.Naturforsch. 27b,464(1972).
- [7] W.Beck, K.Schorpp, C.Oetker und R.Schlodder
Chem.Ber. im Druck.
- [8] J.Weis, Dissertation 1972.
- [9] H.H.Wickman und W.E.Silverthorne
Inorg.Chem. 10,2333(1971).
- [10] M.J.S.Dewar
Bull.Soc.Chim.France 18C,79(1951).
- [11] J.Chatt und L.A.Duncanson
J.Chem.Soc. 2939(1953).

- [12] Eine Übersicht gibt M.Herberhold in "Metal -Complexes, Vol 2 (Elsevier,Amsterdam,1972).
- [13] J.A.McGinnety und J.A.Ibers
Chem.Comm. 1968,235.
- [14] W.H.Baddley
J.Amer.Chem.Soc. 90,3705(1968).
- [15] C.G.Pierpont und R.Eisenberg
Inorg.Chem. 11,1094(1972).
- [16] G.La Monica
Privatvorschrift.
- [17] G.R.Clark, C.A.Reed, W.R.Roper, B.W.Skelton
Chem.Comm. 1971, 758.
- [18] C.G.Pierpont und R.Eisenberg
Inorg.Chem. 12,199(1973).
- [19] C.A.Reed und W.R.Roper
J.Chem.Soc.(A) 1970,3054.
- [20] S.D.Robinson und M.F.Uttley
J.Chem.Soc.(A) 1971,1282.
- [21] C.A.Reed und W.R.Roper
Chem.Comm. 1968,155.
- [22] D.J.Hodgson und J.A.Ibers
Inorg.Chem. 7,2345(1968).
- [23] D.J.Hodgson und J.A.Ibers
Inorg.Chem. 8,1282(1969).
- [24] P.Finn und W.L.Jolly
Inorg.Chem. 11,893(1972).

4.2. Rhodiumkomplexe

In der Reihe $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{X}$ ($\text{X} = (\text{Pseudo-})\text{Halogen}$), beobachteten wir ebenso wie bei den analogen Iridiumkomplexen (siehe 4.1.2.) keine wesentliche Änderung der Bindungsenergien von Metallrumpfelektronen bei Variation von X . Wird die Carbonylgruppe durch den schwächeren π -Akzeptor Triphenylphosphin ersetzt, so sinken die Rh 3d-Bindungsenergien erwartungsgemäß ab. In $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhNO}$ mit

	Rh 3d _{3/2}	Rh 3d _{5/2}	Lit. (Darst.)
$(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$	313.4	308.8	[1]
Lit[2]	314.0	309.4	[1]
Lit[3]	313.5	308.8	[1]
$(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Rh}(\text{CO})\text{H}$	313.6	308.9	[4]
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{N}_3$	313.7	309.0	[8]
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$	313.8	309.2	[6]
Lit[3]	313.7	308.9	[6]
$(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhNO}$	313.9	309.1	[7]
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{NCO}$	313.9	309.1	[5]
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{NCS}$	313.9	309.0	[5]
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{C}(\text{CN})_3$	313.9	309.1	[5]
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{ClTCNA}$	314.7	307.9	[5]
Lit[2]	314.3	307.9	[5]

Rhodium 3d-Bindungsenergien relativ zu C 1s = 285.0 eV

Tabelle 4.2.

Rhodium in der formalen Oxidationsstufe -1 findet man, wie schon in den entsprechenden Iridiumkomplexen, die gleichen Rh 3d-Ionisierungsenergien wie in $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$ mit formal einwertigem Rhodium.

Literatur zu Abschnitt 4.6.

- [1] J.A.Osborn
J.Chem.Soc.(A) 1711(1966).
- [2] R.Mason, D.M.P.Mingos, G.Rucci und J.A.Connor
J.C.S.Dalton, 1730(1972).
- [3] A.D.Hamer, D.G.Tisley und R.A.Walton
J.C.S.Dalton, 116(1973).
- [4] G.Gregorio, G.Pregaglia und R.Ugo
Inorganica Chimia Acta, 3,89(1969).
- [5] R.Schlodder, persönliche Mitteilung.
- [6] M.J.Mays und G.Wilkinson
J.Chem.Soc. 6629(1965).
- [7] G.La Monica, persönliche Mitteilung
- [8] K.v.Werner, Dissertation 1972.

4.3. Goldverbindungen

Im Rahmen der Untersuchungen an Goldverbindungen war von besonderem Interesse, inwieweit die durch Mößbauerspektroskopie an homogenen Gold(III)-pseudohalogeno- und einigen Gold(I)-Komplexen vom Typ $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuX}$ ($\text{X} = \text{CH}_3$, CN , N_3 , Cl und OCOMe) erhaltenen Ergebnisse [1,2] durch XPE-Spektroskopie bestätigt und ergänzt werden können.

4.3.1. Pseudohalogeno Gold(III)-Komplexe [3]

In den Gold(III)-Komplexen $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}][\text{AuX}_4]$ dient die As 3d-Linie als interner Standard, während die Werte für die analogen Kaliumsalze auf die C 1s-Linie bezogen werden (siehe experimenteller Teil).

Wie aus Tabelle 4.3.1. hervorgeht, haben die 4f-Elektronen in Tetraazido-, Tetrachloro- und den verschiedenen Tetrazolato Gold(III)-Komplexen innerhalb der Meßgenauigkeit nahezu gleiche Bindungsenergien. Im Tetracyanoaurat dagegen sind die 4f-Elektronen fester gebunden. Bemerkenswert ist dabei die Beobachtung, daß sich die 4f-Bindungsenergien im $[\text{Au}(\text{CN}_4\text{R})_4]^-$ und $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$ wesentlich unterscheiden, obwohl in beiden das Metall an Liganden mit leeren π^* -Orbitalen gebunden ist. Dies steht im Einklang mit den Befunden aus der Mößbauerspektroskopie, wonach sich die Isomerieverschiebungen zwischen Tetracyano- und Tetrazolato-Gold(III)-Komplexen um 3,8 mm/sec unter-

scheiden, während IS-Differenzen zwischen Tetrachloro- und Tetrazolato-Gold(III)-Komplexen nur etwa 0.7 mm/sec betragen.

$[\text{AsPh}_4][\text{AuX}_4]$	$4f_{5/2}$	$4f_{7/2}$	IS (mm/sec)	Lit. (Darst.)
X = CN	91.4	87.8	3.98 [1]	-
$\text{CN}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	90.2	86.5	-	[6]
$\text{CN}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	90.3	86.6	-	[6]
$\text{CN}_4\text{C}_6\text{H}_{11}$	90.1	86.4	0.19 [1]	[6]
Cl	90.1	86.5	1.03 [1]	-
N_3	89.8	86.2	1.66 [1]	[5]
$[\text{AsPh}_4][\text{Au}(\text{N}_3)_2]$	87.4	83.7	1.43 [1]	[5]

Au-4f-Bindungsenergien relativ zu As 3d = 44.1 eV

Tabelle 4.3.1.

Mit Kenntnis der XPE-Daten, den Mößbauerspektren und der Röntgenstrukturanalyse des Tetrakis(1-isopropyltetrazol-5-ato)aurat(III)-Anions [4], läßt sich die Bindung in diesen Tetrazolato- und Tetracyanokomplexen näher beschreiben:

a) Aus geometrischen Gründen -die p_{π} -Orbitale des Tetrazolringes stehen senkrecht zu den $6p_z$ -Orbitalen des Golds- ist eine Ligand $\rightarrow$ Metall- π -Bindung (Tetrazolat als π -Donor) auszuschließen. Ebenso scheinen die antibindenden p-Orbitale so ungünstig zu liegen, daß eine Metall $\rightarrow$ Ligand- π -Bindung keine Rolle spielen wird. Andernfalls würde man eine größere Isomerieverschiebung erwarten [1].

b) Durch das π -Akzeptorverhalten des Cyanoliganden werden die d-Elektronen des Zentralatoms delokalisiert, die Elektronendichte am Gold verringert und die 4f Bindungs-

energie erhöht. Durch diese Delokalisierung der 5d-Elektronen werden die 6s Elektronen in geringem Maße gegenüber dem Kern abgeschirmt, so daß sich

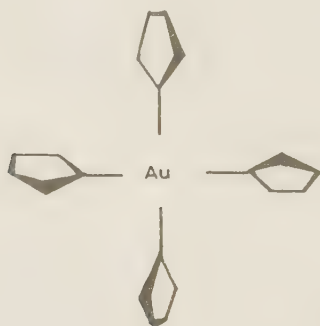


Abbildung 4.3.1.

eine Erhöhung der s-Elektronendichte und damit eine größere Isomerieverschiebung ergibt. Darüberhinaus wird durch den σ -Donorcharakter des Cyanidkohlenstoffs die 6s-Population vergrößert, was die Isomerieverschiebungen zusätzlich erhöht. Auf die Verringerung der Gesamtelektronendichte am Gold hat dies keinen Einfluß. Beide Effekte, σ -Donorwirkung des Tetrazolat-Kohlenstoffs und π -Rückbindung in leere antibindende Orbitale scheinen in der Gold-Tetrazolbindung keine wesentliche Rolle zu spielen. Bei längerer Röntgeneinstrahlung beobachteten wir Zersetzung der untersuchten Gold(III)-Komplexe. Im Falle des Azidokomplexes treten zwei neue Signale auf, die niedrigerer Bindungsenergie entsprechen. Da bekannt war, daß

sich Tetraazidoaurat(III) schon am Tageslicht gemäß



zersetzt, wurde das Spektrum mit dem einer Mischung aus $[\text{Au}^{(\text{III})}(\text{N}_3)_4]^-$ und $[\text{Au}^{(\text{I})}(\text{N}_3)_2]^-$ verglichen. Danach lassen sich die bei längerer Bestrahlung auftretenden Linien dem nach obiger Gleichung entstandenen Azidoaurat(I) zuordnen. Um die primäre Bildung von Au(0) ausschließen zu können, wurde $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^+[\text{Au}(\text{N}_3)_4]^-$ mit Gold bedampft und das Spektrum mit dem länger belichteten von $[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{As}][\text{Au}(\text{N}_3)_4]$ verglichen. Bei allen anderen Gold(III)-Komplexen war das primäre Zersetzungsprodukt metallisches Gold.

4.3.2. Gold(I)-Komplexe

a) Tetraphenylarsonium Gold(I)-Pseudohalogenidkomplexe

Ein Vergleich des $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][\text{Au}(\text{CN}_4\text{R})_2]$ mit den analogen Azido- und Cyano-Gold(I)-Komplexen führt im

$[\text{AsPh}_4][\text{AuX}_2]$	$4f_{5/2}$	$4f_{7/2}$	IS (mm/sec)	Lit. (Darst.)
X = CN	88.5	84.8		-
$\text{CN}_4\text{C}_6\text{H}_{11}$	87.6	84.0	-1.06 [2]	[6]
N_3	87.4	83.7	1.43 [2]	[5]

Au-4f-Bindungsenergien relativ zu As 3d = 44,1 eV

Tabelle 4.3.2.A

wesentlichen zu den gleichen Ergebnissen wie bei den entsprechenden Gold(III)-Komplexen (siehe Tab. 4.3.2.A).

b) neutrale Gold(I)-Komplexe, Ph_3PAuX und AuX

In den Komplexen vom Typ Ph_3PAuX sind für $\text{X} = \text{N}_3$, Cl , OCOME die Bindungsenergien der 4f-Elektronen und Isomerieverschiebungen von vergleichbarer Größe (siehe Tab. 4.3.2.B). Im Falle des Ph_3PAuCN ist die 4f-Bindungsenergie um 1.0 eV größer als im Ph_3AuCH_3 , obwohl der Unterschied in den Isomerieverschiebungen nur 0.9 mm/sec beträgt. Offensichtlich wird im Ph_3AuMe durch die bekannte σ -Donorwirkung [7] der Methylgruppe die Gesamtelektronendichte am Gold erhöht, so daß die 4f-Bindungsenergien abgesenkt werden. Gleichzeitig wird die 6s-Population erhöht, was zu einer Vergrößerung der Isomerieverschiebung führt. Tritt an die Stelle der Methylgruppe der Cyanidligand, so bleibt die s-Elektronendichte am Gold nahezu gleich, kommt aber nunmehr im wesentlichen durch die Delokalisierung der 5d-Elektronen wegen Entschirmung der 6s-Elektronen gegenüber dem Kern zustande. Dabei wird im Gegensatz zum Methylkomplex die Gesamtelektronendichte verringert ($\text{Au} \longrightarrow \text{CN} \sim \pi$ -Rückbindung), so daß die 4f Elektronen fester an den Kern gebunden werden.

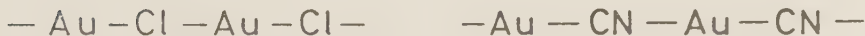
Die Unterschiede zwischen den Isomerieverschiebungen von AuCl und AuCN sind mit 3.97 mm/sec wesentlich größer als zwischen Ph_3PAuCl und Ph_3PAuCN [2] mit 0.9 mm/sec. Dagegen sind die Au 4f-Bindungsenergieunterschiede in den Phosphin

	$4f_{5/2}$	$4f_{7/2}$	IS (mm/sec)	Lit. (Darst.)
Ph_3PAuMe	90.3	86.5	4.93	[8]
$\text{Ph}_3\text{PAuOCOMe}$	90.7	87.0	3.3	[8]
Ph_3PAuN_3	90.7	86.9	3.3	[11]
Ph_3PAuCl	90.7	87.0	2.96	[8]
Ph_3PAuCN	91.3	87.8	3.9	[8]
AuCN	90.9	87.2	2.37	[9]
AuCl	90.6	86.8	-1.60	[9]

Au-4f-Bindungsenergien relativ zu C 1s = 285.0 eV

Tabelle 4.3.2.B

komplexen größer (siehe Tabelle 4.3.2.B). Die Ursache für diese scheinbare Unstimmigkeit liegt in der polymeren Struktur des AuCl bzw. AuCN begründet:



Im Gegensatz zu AuCl wird bei AuCN die s-Elektronendichte am Au-Kern sowohl durch die π -Rückbindung zum Cyanidliganden (Verringerung der Abschirmung der s-Elektronen durch d-Elektronendelokalisierung) als auch durch σ -Donation des freien Elektronenpaares am eng benachbarten Cyanid-Stickstoff [10], so daß hohe Isomerieverschiebung resultiert. Der Einfluß des Cyanidliganden auf die Gesamtelektronendichte wird durch diesen Nachbareffekt teilweise aufgehoben und die Au 4f-Werte gleichen sich an.

Bei den analogen Phosphinkomplexen Ph_3PAuCN spielt die Besetzung des sp -Hybridorbitals des Goldatoms durch das freie Elektronenpaar am benachbarten Cyanid keine Rolle mehr, so daß die unterschiedlichen Elektronendichten in allen Komplexen Ph_3AuX nur von den unterschiedlichen Donor und Akzeptoreigenschaften der Liganden X abhängen. Dies steht im Einklang mit den beobachteten $4f$ -Bindungsenergien (siehe Tab. 4.3.2.B), die im Falle der Komplexe Ph_3PAuCl und Ph_3PAuCN erwartungsgemäß größere Unterschiede aufweisen als zwischen AuCl und AuCN .

Literatur zu Abschnitt 4.3.

- [1] H.D.Bartunik, W.Potzel, R.L.Mößbauer und G.Kaindl
Z.Physik 240,1(1970).
- [2] J.S.Charlton und D.L.Nichols
J.Chem.Soc. (A) 1970,1484.
- [3] F.Holsboer und W.Beck
Z.Naturforsch 27b,884(1972).
- [4] W.P.Fehlhammer und L.F.Dahl
J.Amer.Chem.Soc. 94,3370(1972).
- [5] W.Beck, W.P.Fehlhammer, P.Pöllmann, E.Schuieler
und K.Feldl
Chem.Ber. 100,2335(1967).
- [6] W.Beck, K.Burger und W.P.Fehlhammer
Chem.Ber. 104,1816(1971).
- [7] F.Basolo und R.G.Pearson
Mechanism of Inorganic Reactions
Wiley; New York, 1958.
- [8] G.E.Coates und C.Parkin
J.Chem.Soc. (A) 1962,3220.
- [9] M.E.Diener
J.Amer.Chem.Soc. 35,552(1930).
- [10] G.S.Shdanov und E.Schugarn
Acta Phys.Chem. U.R.S.S. 1945,20,253.
- [11] W.Beck, W.P.Fehlhammer, P.Pöllmann und H.Schächl
Chem.Ber. 102,1976(1969).
J.P.Collmann, M.Kubota und J.W.Hosking
J.Amer.Chem.Soc. 89,4809(1967).

4.4. Platinkomplexe

Über XPE-Untersuchungen an Platinkomplexen vom Typ $(R_3P)_2PtX_2$ wie auch an ionischen Platin(IV)- und -(VI)-Komplexen wurde schon mehrfach berichtet [1-6].

Hier wird versucht, mit Hilfe der XPE-Spektroskopie Aufschluß über die Elektronendichteverteilung in ionischen und neutralen Pseudohalogenid- sowie in Thioboran-Platinkomplexen zu gewinnen.

4.4.1. Bis-(triphenylphosphin)-(pseudo)halogeno-Platin(II)- und Bis-(triphenylphosphin)-olefin-Platin(0)-Komplexe [7]

Obwohl sich die 4f-Bindungsenergien der hier untersuchten Komplexe nur um maximal 2.8 eV unterscheiden (siehe Tabelle 4.4.1.), lassen sich eindeutige Abstufungen mit Variation der Liganden X bzw. X und Y erkennen, die mit den heutigen Bindungsvorstellungen gut übereinstimmen. In $cis-(Ph_3P)_2PtX_2$ und $trans-(Ph_3P)_2Pt(CN)X$ ($X = Cl, Br, NCO, NCS$) sind die Ionisierungsenergien nahezu gleich, obwohl im letzteren ein X durch den starken π -Akzeptor CN^- ersetzt ist. Erst im analogen Dicyano-Komplex werden, wie erwartet, die höchsten 4f-Bindungsenergien gefunden, die noch deutlich über denen der Fulminatverbindung liegen. Beachtung verdient, daß die Hydrido- und Alkylverbindungen $trans-(Ph_3P)_2PtHY$ ($Y = C(CN)_3^-$ und Cl^-) und $trans-(Ph_3P)_2Pt(CH_3)J$, $(Ph_3P)_2Pt(Br)CH_2-CO-Ph$

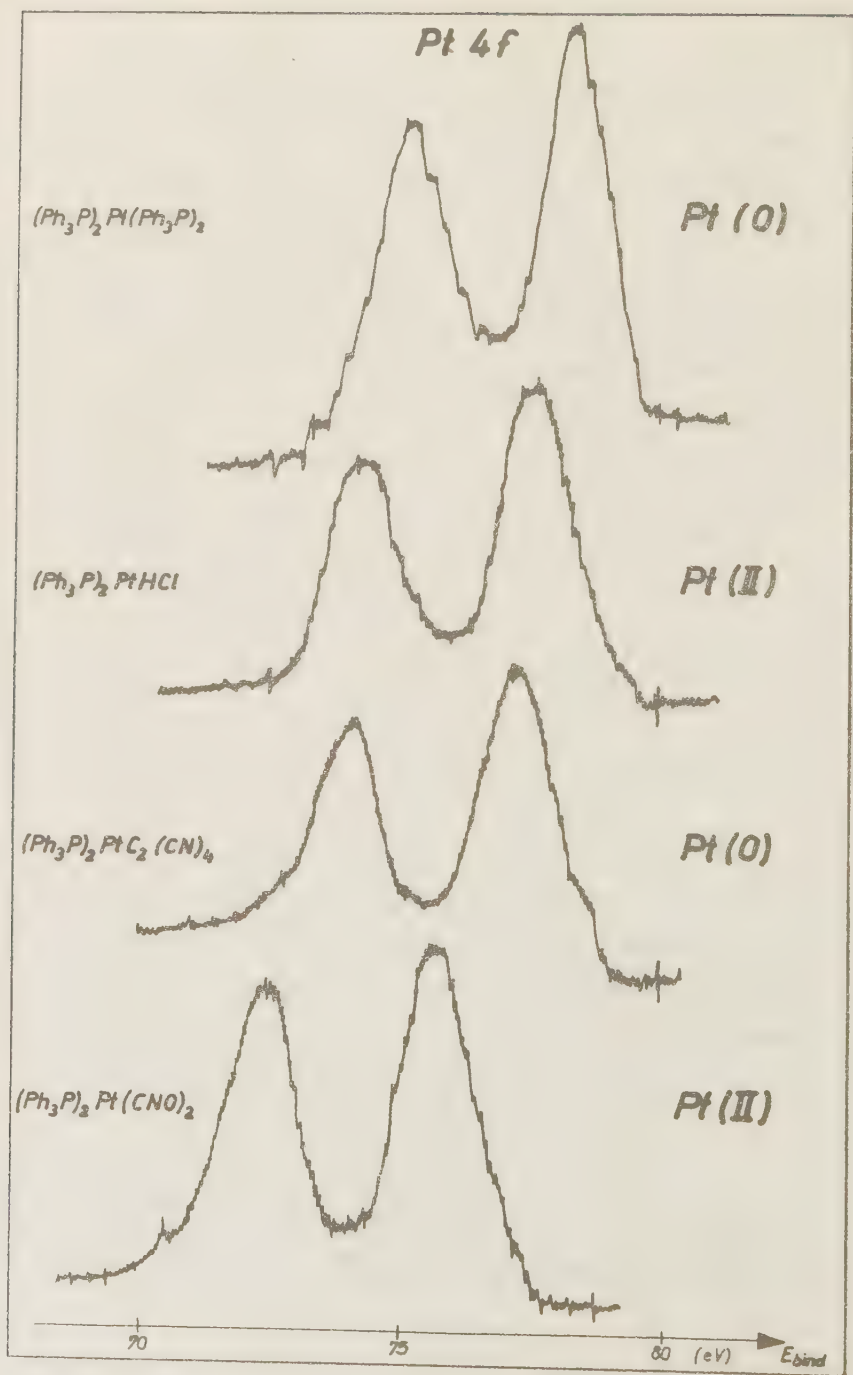
und $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NCO})\text{CH}_2\text{-CN}$ eine mit den Bis-(triphenylphosphin)Platin(0)-Olefinkomplexen vergleichbare Elektronendichte am Metall aufweisen. Demnach wird bei den

	Pt 4f _{5/2}	Pt 4f _{7/2}	Lit. (Darst.)
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Ph}_3\text{P})_2$	75.4	72.2 a	[8]
trans- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtHCl}$	76.0	72.7 b	[9]
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtC}_2\text{H}_4$	76.1	73.2 d	[10]
trans- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CH}_3)_2$	76.1	72.9	[11]
trans- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtHC}(\text{CN})_3$	76.3	73.0	[12]
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Br})\text{CH}_2\text{COPh}$	76.3	73.1	[13]
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NCO})\text{CH}_2\text{CN}$	76.5	73.3	[13]
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtC}_2(\text{CN})_4$	76.5	73.2	[14]
cis- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$	76.6	73.2	[15]
cis- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtBr}_2$	76.7	73.3	-
cis- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtJ}_2$	76.8	73.4	-
cis- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NCO})_2$	76.9	73.6	[16]
trans- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})\text{Br}$	76.9	73.6	[17]
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt} \begin{array}{l} \text{N-Tos} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C=O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N-Tos} \end{array}$	76.9	73.6	[18]
cis- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$	77.0	73.7	-
trans- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})\text{NCO}$	77.0	73.9	[17]
cis- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NCS})_2$	77.1	73.6	[19]
trans- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})\text{Cl}$	77.2	73.7	[17]
trans- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})\text{NCS}$	77.4	74.0	[17]
trans- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CNO})_2$	77.6	74.2	[20]
trans- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})_2$	78.2	74.7	-

Pt-4f-Bindungsenergien relativ zu $\text{C}_{1s} = 285.0 \text{ eV}$

Tabelle 4.4.1.

Platin(0)-Komplexen in dem Maße Ladung vom Metall auf den Olefinliganden übertragen, wie bei Platin(II)-Kom-



plexen die starken σ -Donatoren Hydrid und Methyl und etwas weniger wirksam $-\text{CH}_2\text{CN}$ und $-\text{CH}_3\text{COPh}$ die Elektrodendichte am Metall erhöhen; somit resultieren gleiche Bindungsenergien am Platin in Komplexen verschiedener formaler Oxidationsstufen.

Durch Umsetzung von $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pt}$ mit Tosylisocyanat oder N,N'-Ditosylharnstoff entsteht eine Verbindung mit anionischem Harnstoff-Chelatliganden [18]. Den Pt 4f-Bindungsenergien zufolge kann diese Reaktion als oxidative Addition aufgefaßt werden.

4.4.2. Tetraphenylarsonium-tetra(pseudo-)halogeno-platinat(II)

Die Pt 4f-Bindungsenergien in quadratisch-planaren Platin(II)komplexen $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{PtX}_4]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{N}_3, \text{NCO}, \text{CNO}$ und CN) wurden ebenso wie die analogen Au-Komplexe (siehe Kapitel 4.3.2.) auf die As 3d-Linie als Referenzsignal bezogen.

$[\text{AsPh}_4]_2[\text{PtX}_4]$	4f _{5/2}	4f _{7/2}	Lit. (Darst.)
X = CN	76.7	73.0	-
CNO	76.0	72.2	[21]
NCO	75.2	71.5	[22]
Cl	75.1	71.5	-
N ₃	75.0	71.3	[15]

Pt-4f-Bindungsenergien relativ zu As 3d = 44.1 eV

Tabelle 4.4.2.

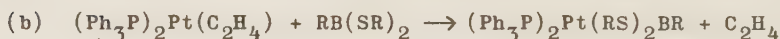
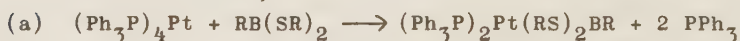
Eine mögliche Beeinflussung der Bindungsenergien durch das Gitterpotential dieser ionischen Verbindungen läßt sich ausschließen (vgl. Abschnitt 3.3.).

Wie Tabelle 4.4.2. zeigt, stimmen die beobachteten 4f-Bindungsenergien gut mit den bekannten Eigenschaften der Liganden überein und bestätigen die schon bei den analogen Au(III)-Komplexen erhaltenen Ergebnisse.

4.4.3. Bis-(triphenylphosphin)Platin Thioborane [23]

Bei der Untersuchung der Thioborankomplexe des Platins sollte festgestellt werden, ob das Thioboran nur eine Substitutionsreaktion mit $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pt}$ (a) bzw.

$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtC}_2\text{H}_4$ (b) eingeht, oder im Sinne einer oxidativen



Addition am Platin abreagiert.

Alle in Tabelle 4.4.3. aufgeführten Platin-Thioborankomplexe haben mit dem Äthylenkomplex vergleichbare Bindungsenergien. Eine Entscheidung darüber, ob es sich um Platin(0)-Komplexe mit gut rückbindenden Liganden, oder um Platin(II)-Komplexe mit starken σ -Donatoren handelt, läßt sich nicht treffen, da sich die Pt-4f-Bindungsenergiebereiche formal nullwertiger Pt-Komplexe mit denen formal zweiwertiger überschneiden und die für Pt-Thioborankomplexe gefundenen Ionisierungsenergien in diesen Überlappungsbereich fallen.

	$4f_{5/2}$	$4f_{7/2}$
$(PPh_3)_2Pt(SPh)_2$	76.0	72.7
$(PPh_3)_2Pt_2(SMe)_4$	76.2	72.8
$(PPh_3)_2Pt(SMe)_2BMe$	76.0	72.6
$(PPh_3)_2Pt(SMe)_2BPh$	75.9	72.6
$(PPh_3)_2Pt(SCH_2)_2BMe$	75.8	72.5
$(PPh_3)_2Pt_2(SMeBPh_2)_2$	76.0	72.7
$(PPh_3)_2Pt(SCH_2)_2BNMe_2$	76.4	73.1
$(PPh_3)_2Pt(SCH_2)_2BNC_4H_9$	76.0	72.6
$(PPh_3)_2Pt[SC_2H_4N(Ph)]BMe$	76.1	72.8
$[(PPh_3)_2Pt]_3[(SMe)_3B]_2$	76.5	73.2
$[(PPh_3)_2Pt]_3[SBNMe_2]_3]_2$	76.2	72.7
$[(PPh_3)_2Pt]_3[(SBPh)_3]_2$	76.3	72.9
$(PPh_3)_2Pt(SMe)_2B(Me) \cdot py$	76.1	72.8
$[(PPh_3)_2PtSMeB(Me) \cdot py_2]Cl$	76.2	72.9
$[(PPh_3)_2Pt]_3[(SMe)_3B \cdot py]_2$	75.8	72.5
$[(PPh_3)_2Pt]_3[(SMe)_3B \cdot C_3H_5N_2Me]_2$	76.1	72.8

Pt 4f-Bindungsenergien von Thioboran-Platin-Komplexen
(relativ zu $C_{1s} = 285.0$ eV)

Tabelle 4.4.3.

In Einklang mit den Messungen von Jones et al. steht die Beobachtung, daß die 2p Bindungsenergien des Phosphors im koordinierten Triphenylphosphin in allen hier aufgeführten Komplexen innerhalb der Fehlergrenze identisch sind (131.4 ± 0.3 eV) und mit den Werten des freien Phosphins gut übereinstimmen [24].

Literatur zu Abschnitt 4.4.

- [1] C.Cook, K.Y.Wan, V.Gelius, K.Hamrin, G.Johanson,
E.Olsson, H.Siegbahn, C.Nordling und K.Siegbahn
J.Amer.Chem.Soc. 93,1907(1971).
- [2] W.M.Riggs
Anal.Chem. 44,830(1972).
- [3] W.E.Moddeman, J.R.Blackburn, G.Kumar, K.A.Morgan,
R.G.Albridge und M.M.Jones
Inorg.Chem. 11,1715(1972).
- [4] D.Cahen und I.E.Lester
Chem.Phys.Letters 18,108(1973).
- [5] G.W.Parshall
Inorg.Chem. 11,433(1972).
- [6] D.T.Clark, D.Briggs und D.B.Adams
J.C.S.Dalton 1973,169.
- [7] W.Beck und F.Holsboer
Z.Naturforsch., im Druck.
- [8] L.Malatesta und C.Caviello
J.Chem.Soc. 2323(1958).
- [9] J.Chatt und B.L.Shaw
J.Chem.Soc.(A), 1962,5075.
- [10] C.D.Cook und G.S.Jauhal
J.Amer.Chem.Soc. 90,1464(1968).

- [11] R.Ugo, F.Cariati und G.La Monica
Chem.Comm. 1966, 868.
- [12] W.Beck, K.Schorpp, R.Schlodder und C.Oetker
Chem.Ber. im Druck.
- [13] M.Keubler, Dissertation 1974.
- [14] C.Panattoni, G.Bombieri, U.Belluco und W.Baddley
J.Amer.Chem.Soc. 90, 798(1968).
- [15] W.Beck, W.P.Fehlhammer, P.Pöllmann, E.Schuieler
und K.Feldl
Chem.Ber. 100, 2335(1967).
- [16] A.H.Norbury und A.I.P.Sinha
J.Chem.Soc.(A) 1968, 1598.
- [17] W.Beck und K.Schorpp
unveröffentliche Ergebnisse
- [18] W.Beck und W.Rieber
unveröffentliche Ergebnisse
- [19] J.L.Burmeister und F.Basolo
Inorg.Chem., 3, 1587(1964).
- [20] W.Beck, K.Schorpp und F.Kern
Angew.Chem. 83, 43(1971).
- [21] W.Beck, P.Swoboda, K.Feldl und E.Schuieler
Chem.Ber. 103, 3591(1970).
- [22] A.H.Norbury und A.I.P.Sinha
J.Chem.Soc(A) 1958(1968).

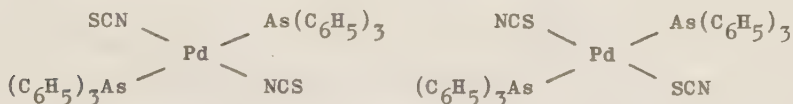
[23] U.Schuchardt, Dissertation 1973

[24] J.R.Blackburn, R.Nordberg, F.Stevie,
R.G.Albridge und M.M.Jones
Inorg.Chem. 9,2374(1970).

4.5. Palladiumkomplexe

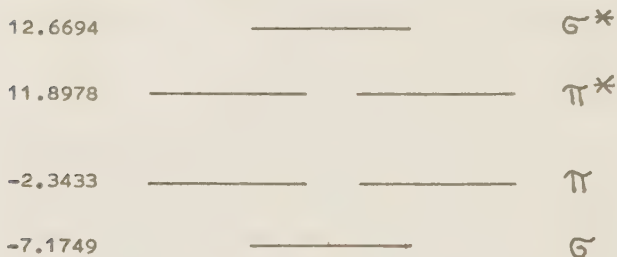
XPE-Untersuchungen am Palladiumatom gehörten zu den ersten Anwendungsbeispielen dieses spektroskopischen Verfahrens auf Probleme der Komplexchemie [1]. Bisläng ist über Untersuchungen an Bis-(triphenylphosphin)Palladium(II)-Komplexen [1,2] Palladium(II)-(pseudo)halogeniden und homogenen Palladium(II)-(pseudo)halogeno-Komplexen [2] berichtet worden.

In der vorliegenden Untersuchung sollte festgestellt werden, inwieweit die XPE-Spektroskopie zur Unterscheidung bindungsisomerer Komplexe herangezogen werden kann [3]. Mit Thiocyanat als ambivalentem Liganden sind eine Reihe stabiler Isomerenpaare bekannt [4]. Als Beispiel wurden die folgenden isomeren Palladium(II)-Komplexe mit Metall-N- bzw. Metall-S-Bindung gewählt:



Um vorhersagen zu können, bei welchem der beiden Isomeren die Elektronendichte am Metall größer ist, wurde eine LCAO-MO-SCF Berechnung nach dem CNDO/2-Verfahren [5] unter Berücksichtigung der d-Orbitale des Schwefels durchgeführt [6]. Dabei ergeben sich für die an der Bindung beteiligten Molekülorbitale des Thiocyanatliganden folgende Eigenwerte und -koeffizienten [6] (siehe Abb. 4.5.A und

Tabelle 4.5.A). Da die Koeffizienten der Schwefelatome wesentlich größer sind, als die des Stickstoffs, sich die oberen besetzten Molekülorbitale also vorwiegend aus Atomorbitalen des Schwefels aufbauen, wird eine Elektronendelokalisierung zum Metall dann leichter erfolgen, wenn das Thiocyanat über den Schwefel an das Metall gebunden ist.

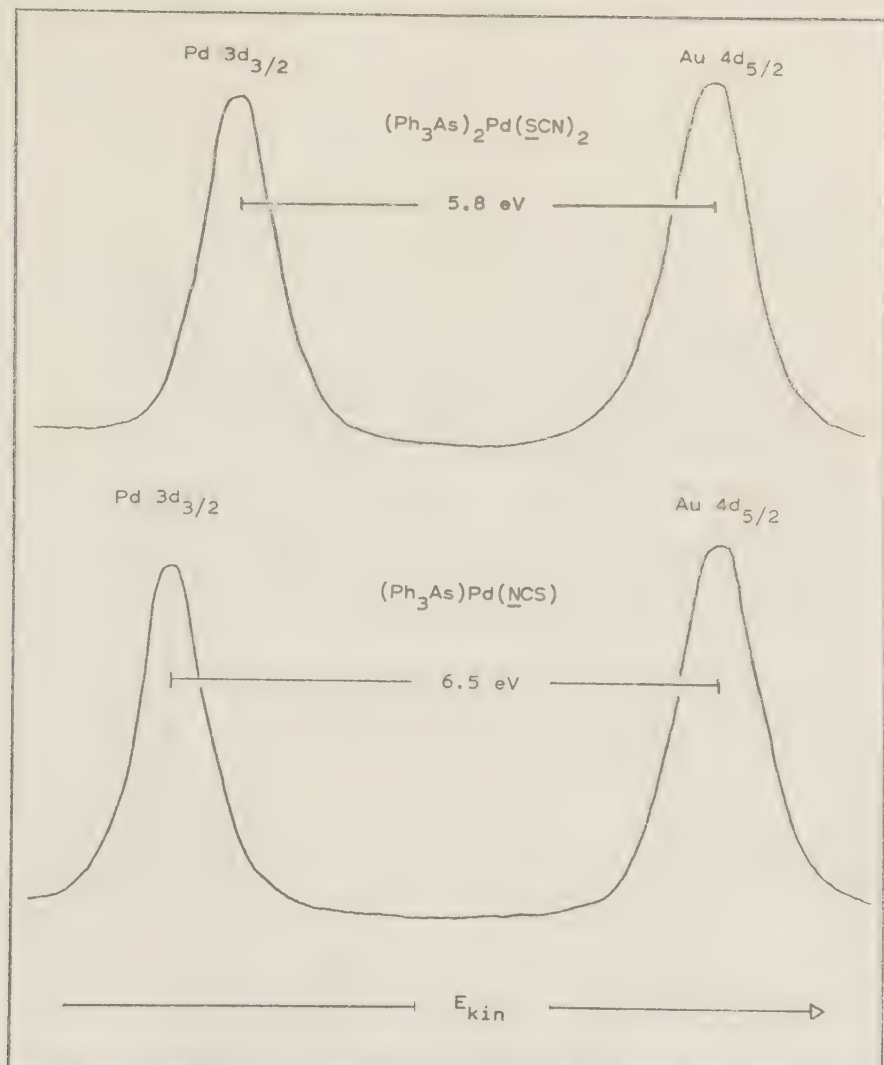


Molekülorbitalschema (nicht maßstäblich) des Thiocyanations

Abbildung 4.5.A

In den XPE-Spektren sollte man auf Grund dieser Überlegung für die kinetische Energie der Photoelektronen aus der Pd-3d-Schale im Falle der Pd-S-Bindung größere Beiträge finden, als im Falle der Palladium-N-Bindung, da durch Erhöhung der Elektronendichte am Metall der Ionisierungsvorgang erleichtert wird.

Die Lage der Pd $3d_{3/2}$ -Linie wird relativ zur benachbarten Au $4d_{5/2}$ -Linie einer aufgedampften, dünnen Goldschicht gemessen. Die Mittelwerte der Messungen ergeben im Fall der Pd-S-Bindung eine geringere Differenz des Ab-



XPE-Spektren (schematisch) der mit Gold bedampften Proben von $(\text{Ph}_3\text{As})_2\text{Pd}(\underline{\text{SCN}})_2$ und $(\text{Ph}_3\text{As})_2\text{Pd}(\underline{\text{NCS}})_2$ im Bereich der Ionisierungsenergien der $\text{Pd } 3d_{3/2}$ - bzw. $\text{Au } 4d_{5/2}$ -Schalen

Abbildung 4.5.B

	-7.1749	-2.3433	-2.3433	11.8978	11.8978	12.6694
S s	0.4171	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.1859
S p _x	-0.5437	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.6923
S p _y	0.0	0.6097	0.6486	0.1617	0.1440	0.0
S p _z	0.0	0.6486	-0.6097	0.1441	-0.1617	0.0
S d _{z²}	0.0759	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.2767
S d _{xz}	0.0	-0.0157	0.0147	-0.4054	0.4550	0.0
S d _{yz}	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
S d _{x²-y²}	-0.1315	0.0	0.0	0.0	0.0	0.4792
S d _{xy}	0.0	-0.0147	-0.0157	-0.4550	-0.4054	0.0
C s	-0.1747	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3348
C p _x	0.4582	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.2063
C p _y	0.0	-0.0654	-0.0695	-0.3775	-0.3363	0.0
C p _z	0.0	-0.0695	0.0654	-0.3363	0.3775	0.0
N s	-0.1840	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.0551
N p _x	-0.4827	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1491
N p _y	0.0	-0.3048	-0.3242	0.4264	0.3799	0.0
N p _z	0.0	-0.3242	0.3048	0.3799	-0.4264	0.0

Tabelle 4.5.A Eigenwerte und -Koeffizienten der drei obersten besetzten und drei untersten unbesetzten Orbitale des Thiocyanations

stands der Pd $3d_{3/2}$ -Linie zur Au $4d_{5/2}$ -Linie (siehe Abbildung 4.5.B) als bei der Pd-N-Bindung. Dies bestätigt die Voraussage, daß bei Pd-S-Bindung die Elektronendichte am Metall größer ist und somit die inneren Elektronen weniger fest an den Rumpf gebunden werden.

Im Rahmen der Theorie der harten und weichen Säuren und Basen [7,8] läßt sich das Ergebnis folgendermaßen erklären: Bei Koordination an den "weichen" Schwefel ist das Zentralatom ein "class b" -Metall (leicht polarisierbar), während es durch Koordination an den "harten" Stickstoff zum schwer polarisierbaren "class a" -Metall wird [9].

Im $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{NCS})_2$ und $(\text{Ph}_3\text{Sb})_2\text{Pd}(\text{SCN})_2$ sind die Pd $3d_{3/2}$ -Ionisierungsenergien gleich groß (Tabelle 4.5.B), was

L_2PdXY	Pd $3d_{3/2}$	Pd $3d_{5/2}$	Lit. (Darst.)
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_2$	342.1	337.0	[10]
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$	343.2	338.0	[11]
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{CN}_4\text{R})_2$	343.2	337.9	[12]
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{CN})_2$	344.2	339.0	[2]
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{NCS})_2$	343.3	338.2	[3]
$(\text{Ph}_3\text{Sb})_2\text{Pd}(\text{SCN})_2$	343.2	338.2	[13]
$(\text{Ph}_3\text{As})_2\text{Pd}(\text{SCN})_2$	343.0	337.9	[13]
$(\text{Ph}_3\text{As})_2\text{Pd}(\text{NCS})_2$	343.6	338.6	[13]

Pd $3d$ -Bindungsenergien relativ zu C $1s = 285.0$ eV

Tabelle 4.5.B

auf eine Kompensation des Bindungsisomerieeinflusses durch die unterschiedlichen Eigenschaften von Ph_3P und Ph_3Sb hinweist.

Unter geeigneten Vorsichtsmaßnahmen konnte das XPE-Spektrum von Tetrakis(triphenylphosphin)palladium mit dem Metall in der Oxidationsstufe Null erhalten werden. Die 3d-Bindungsenergiedifferenzen zwischen Pd(0) in $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}$ und Pd(II) in $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ betragen 1.3 eV und stimmen gut mit den Pt 4f-Bindungsenergieunterschieden von 1.6 eV in den analogen Platinkomplexen überein.

Literatur zu Abschnitt 4.5.

- [1] J.R.Blackburn, R.Nordberg, F.Stevie, R.G.Albridge
und M.M.Jones
Inorg.Chem. 9,2374(1970).
- [2] G.Kumar, J.R.Blackburn, R.G.Albridge, W.E.Modde-
man und M.M.Jones
Inorg.Chem. 11,296(1972).
- [3] F.Holsboer und W.Beck
Z.Naturforsch. 27b,884(1972).
- [4] J.L.Burmeister und F.Basolo
Inorg.Chem. 3,1587(1964).
- [5] J.A.Pople und G.A.Segal
J.Chem.Phys. 44,3289(1966).
- [6] Über quantenchemische Berechnungen am Thiocyanat-
ion berichteten auch L.Scipio, L.Oleari und G.de
Michaelis, Co-ordination Chem.Rev. 1,7(1966).
Zu ähnlichen Ergebnissen kommt B.R.Hollebone
[J.Chem.Soc.(London) (A) 1971,3022].
- [7] R.G.Pearson
J.Amer.Chem.Soc. 85,3533(1963).
- [8] G.Klopman
J.Amer.Chem.Soc. 90,223(1968).

- [9] A.H.Norbury
J.Chem.Soc.(A) 1971,1089.

- [10] J.Chatt, F.A.Hart und H.R.Watson
J.Chem.Soc.(A) 2537(1962).

- [11] W.Beck, W.P.Fehlhammer, P.Pöllmann, E.Schuieler
und K.Feldl
Chem.Ber. 100,2335(1967).

- [12] W.Beck, K.Burger und W.P.Fehlhammer
Chem.Ber. 104,1816(1971).

- [13] J.L.Burmeister und F.Basolo
Inorg.Chem. 2,1587(1964).

4.6. Chrom- Mangan- und Kobaltverbindungen

Bei der Untersuchung von Chrom- Mangan- und Kobaltverbindungen verschiedener formaler Oxidationsstufen erhält man Spektren, die sich je nach magnetischen Eigenschaften der betrachteten Substanz wesentlich unterscheiden.

Siegbahn [1], Novakov [2] und Fadley [3] berichteten als erste über die Beobachtung, daß die Signale paramagnetischer Substanzen gegenüber diamagnetischen in Multipletts aufgespalten sind.

Die Erklärung dieses Befunds folgt aus der Definition der Bindungsenergie E_b eines Elektrons aus der k -ten Schale

$$E_b(k) = E^f(k) - E^i \quad (1)$$

Falls gegenüber dem Anfangszustand E^i mehr als ein Endzustand $E^f(k)$ für ein System mit einem Loch in der k -ten Schale möglich ist, wird das E_b -Spektrum in mehrere Signale aufgespalten sein. Die Energieseparationen $E^f(k)_1 - E^f(k)_2$ sind unabhängig von der Energie E^i des ungestörten Systems und nur eine Funktion der Wechselwirkung des positiven Lochs mit den anderen Elektronen, vornehmlich denen der Valenzschale.

Multiplettaufspaltungen können bei Einelektronenphotoemis-

sionen mit der Formel

$$\Delta_t = \sum_{\mu} (N_{\mu}^{\beta} - N_{\mu}^{\alpha}) K_{\mu t}$$

angenähert werden [4], wobei N^{α} und N^{β} die Zahl der Elektronen mit Spin α oder β bedeuten und $K_{\mu t}$ das Austauschintegral

$$K_{\mu t} = \langle \psi_{\mu}(\alpha) \psi_t(\beta) | \frac{1}{r_{\mu t}} | \psi_{\mu}(\beta) \psi_t(\alpha) \rangle$$

darstellt. $N^{\beta} - N^{\alpha}$ ist die ungepaarte Spindichte im Orbital μ .

Aus (2) folgt allgemein:

1. Für ein Atom ohne überschüssige ungepaarte Spindichte wird die Aufspaltung Null sein.
2. Die Größe der Atomrumpf-Valenzelektronen Austauschwechselwirkung bestimmt die Größe der Austauschspaltung.

Da

$$K_{\mu t} = \frac{1}{r_{\mu t}}$$

ist, wird dasjenige Rumpfniveau, das den Valenzschalen mit ungepaarter Spindichte am nächsten liegt, die größte Austauschspaltung zeigen.

Ein weiterer Mechanismus, der zur Erklärung von p-Elektronen Multipletts herangezogen werden kann, wird von Novakov [2] "shake up"-Prozeß genannt und beruht im Gegensatz zur obengenannten Erklärung auf einem Mehrelektronen-

vorgang. Danach findet man in Fällen, bei denen die Emission eines 2p- oder 3p-Elektrons von der Anregung eines Elektrons des Valenzbands in das Leitungsband begleitet wird, sogenannte Satellitenbanden. Die kinetische Energie dieser Satelliten ist gegenüber dem Hauptsignal um denjenigen Energiebetrag abgesenkt, der einem der erlaubten "shake up"-Übergänge entspricht. Im Modell läßt sich dieser Vorgang folgendermaßen veranschaulichen: Durch Photoemission eines Rumpfelektrons wird das zwischen Kern und Valenzelektronen bestehende Abschirmpotential verringert, wodurch äußere Elektronen Überschußenergie oder sogenannte "Relaxationsenergie" besitzen. Unter streng adiabatischen Bedingungen würde diese Energie auf das emittierte Photoelektron übertragen werden. Im nichtadiabatischen Fall kann die Überschußenergie zur elektronischen Anregung in der Valenzschale führen.

Ein Hinweis auf die Tragfähigkeit dieser Theorie wird von Rosencwaig, Wertheim und Guggenheim [5] gegeben, die den Abstand der Satelliten von der E^b -Linie einiger Übergangsmetallverbindungen mit den tabellierten Anregungsenergien für die entsprechenden freien Ionen verglichen [6]. Obwohl diese Gegenüberstellung auf der stark vereinfachten Annahme beruht, die Valenzelektronenkonfiguration würde sich bei Entfernung eines Rumpfelektrons nicht wesentlich ändern, konnte in einigen Fällen gute Übereinstimmung zwischen ΔE_{sat} und $\Delta E (3d \rightarrow 4p)$ bzw. $\Delta E (3d \rightarrow 4s)$ beobachtet werden [5].

Eine Anwendung der 'shake up'-Satelliten auf komplexchemische Strukturprobleme beschrieben Matienzo, Swartz und Grim [7,8], die anhand des Auftretens von Satellitenbanden vor den $\text{Ni-}2p_{1/2,3/2}$ -Linien tetraedrische, paramagnetische Komplexe von quadratisch planaren, diamagnetischen Isomeren, die keine Multiplettaufspaltung zeigen, unterscheiden konnten. So lassen sich auch Isomere von Bis(dibenzoylmethanato)Nickel(II) und Bis-(N-methylsalicylaldimin)Ni(II) unterscheiden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden die bislang nur unvollständig bekannten Daten für 2s, 2p, 3s und 3p Niveaus einfacher Chrom-, Mangan- und Kobaltverbindungen ergänzt und verglichen. Anhand dieser Ergebnisse soll versucht werden, die obengenannten Aufspaltungsmechanismen auf ihre Brauchbarkeit hin zu überprüfen.

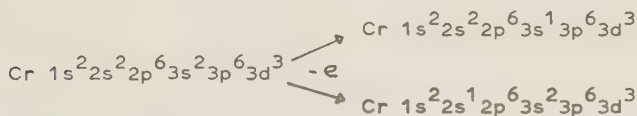
Da die Aufnahme der Spektren infolge geringer Intensität der Emissionslinien oft mehr als vierundzwanzig Stunden pro Signalgruppe in Anspruch nahm, und somit die Elektronik stark belastet wurde, konnten die absoluten Lagen der Emissionsmaxima nicht mit der gleichen Genauigkeit erfaßt werden, wie bei den Spektren von diamagnetischen Übergangsmetallverbindungen. Es wird daher im folgenden in erster Linie die Form und weniger die Lage der Banden diskutiert werden.

4.6.1. Chromverbindungen

Aus der Literatur sind bislang von Cr(III)- und Cr(VII)-Verbindungen die 3s- und 2p_{1/2}-Niveaus des Chroms einschließlich der Multipllettaufspaltungen und die 3p-Niveaus ohne Multipllettaufspaltung bekannt [9.5.10]. Unter Zuhilfenahme eines Vielkanalverstärkers konnte die Registrierung der Meßimpulse soweit verbessert werden, daß in einigen Fällen auch die 2s-Niveaus am Chrom sichtbar wurden (siehe Tab. 4.6.1.A).

a) Cr 2s- und 3s-Linien

Im Falle der Ionisation einer 2s- oder 3s-Schale eines Chrom-Atoms in der formalen Oxidationsstufe +3 ergeben sich zwei mögliche Endzustände:



$$M = 5$$

$$M = 3$$

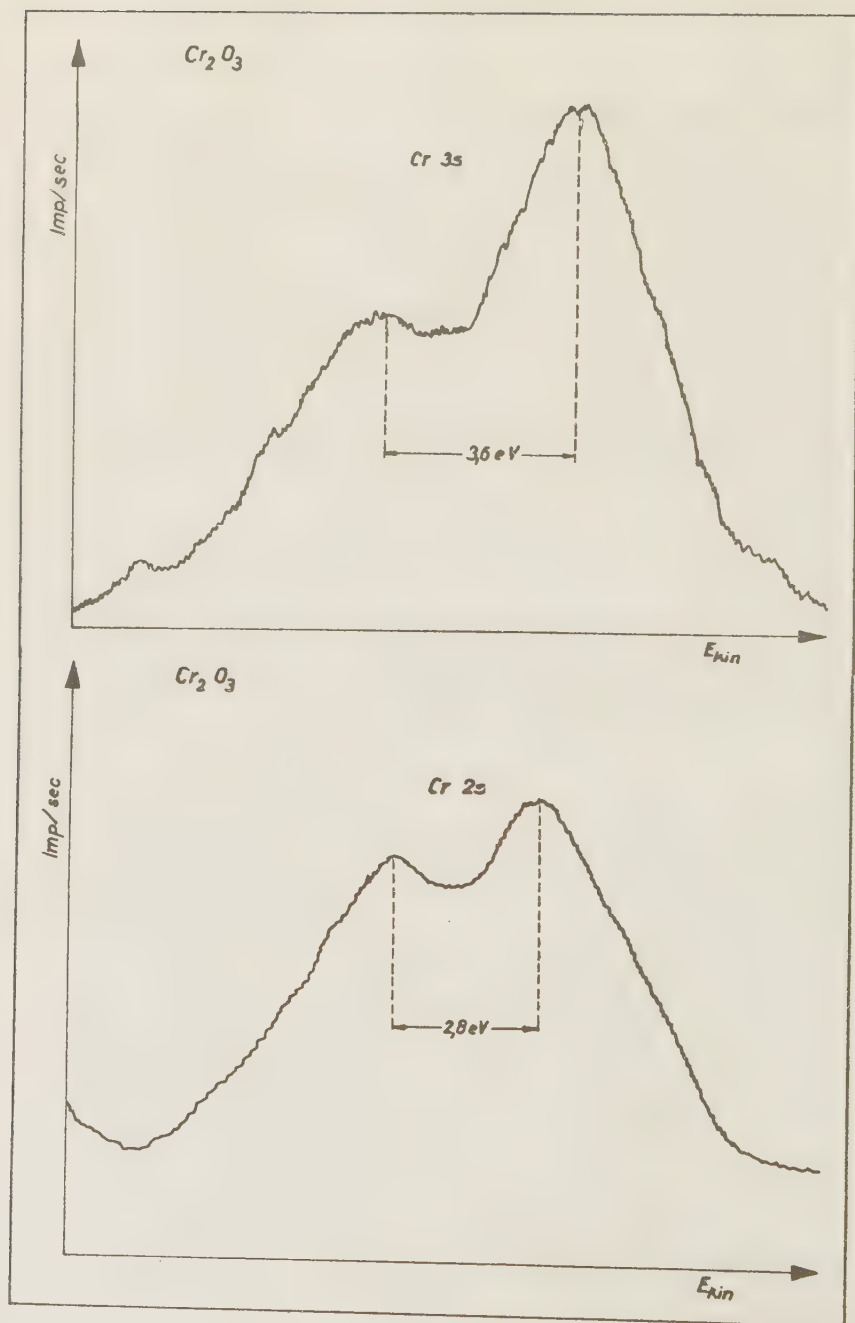


Abb. 4.6.1.A.

	$E_{\text{Bind}}(\text{eV})$	sat(eV)	sat(eV)
$\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2$	3s 76.2		
Cr_2O_3	2s 707.4	704.6	2.8
	3s 76.3 (77.5)	78.8	3.6
$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	2s 708.0	705.3	2.7
	3s 78.0	81.7	3.7
$\text{Cr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$	3s 76.8	80.5	3.7
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{++}$	3s 76.9	80.5	3.6
$[\text{Cr}(\text{en})_3]^{+++}$	3s 76.8	80.4	3.6
$[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{---}$	3s 71.0	-	-
$[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{---}$	3s 71.8 (75.0)*	-	-
$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{---}$	3s 68.1 (68.7)*	-	-
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$	3s 79.5	-	-
K_2CrO_4	3s 79.9	-	-

Chrom 2s- und 3s-Bindungsenergien und -Satelliten

*) Werte nach Lit [9]

Tabelle 4.6.1.A

Der Spin der d-Schale (ed^3) $S = 3/2$ kann mit dem Spin der ionisierten s-Schale ($2s^1$ oder $3s^1$) Endzustände mit $M = (2S + 1) = 5$ oder 3 ergeben. Das gemessene Intensitätsverhältnis 1:1,7 im Falle des Cr_2O_3 (siehe Abb. 4.6.1. oben), $CrAc_3$, $[Cr(NH_3)_5Cl]^{++}$, $KCr(CO_4)_2$ und $[Cren_3]^{+++}$ entspricht dem Multiplizitätsverhältnis der möglichen Spinzustände. Die Größe der Aufspaltung ist bei den vor- genannten Verbindungen konstant 3.6 ± 0.1 eV. Das bedeutet, die maximale Dichte der 3d-Elektronen $[\psi^{3d}]^2$ hat sich in diesen fünf Verbindungen nicht meßbar vom Atom- rumpf entfernt. In den Verbindungen $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$, $[Cr(NCS)_6]^{3-}$ und $[Cr(CN)_6]^{3-}$ kann keine Multiplettauf- spaltung beobachtet werden, weil hier aufgrund der Delo- kalisierung $[Cr(t_{2g}) \rightarrow L(\pi^*)]$ Elektronendichte vom Rumpf entfernt wird und damit die Größe des Austausch- integrals zu klein gerät, um noch einen meßbaren Wert Δ_t (siehe Gl. 6.2) zu ergeben.

Die Abhängigkeit der Aufspaltung der wechselwirkenden Orbitale kommt am deutlichsten beim Vergleich der 3s- mit den 2s-Niveaus zum Ausdruck (siehe Tab. 4.6.1.A und Abb. 4.6.1.A.), wonach letztere eine um 1.0 eV geringere Ener- gieseparation aufweisen.

$$r_{2s-3d} > r_{3s-3d} \quad \text{---} \quad K_{2s-3d} < K_{3s-3d}$$

$$[\Delta E_b(3s)] > [\Delta E_b(2s)]$$

Die Halbwertsbreiten der 2s-Signale sind größer als die der 3s-Signale, was auf geringere Lebensdauer der 2s-

"Löcher" zurückzuführen ist. Die unterschiedlichen Lebensdauern sind durch Coster-Kronig-Übergänge bedingt [11], die Vakanzen in kernnahen Schalen füllen und dadurch zu verschiedenen Halbwertszeiten führen.

Im Spektrum von Cr(II)acetat konnte keine Aufspaltung des Cr 3s-Signals beobachtet werden. Lediglich eine sehr breite und nicht dem zu erwartenden Multiplizitätsverhältnis entsprechende Vorbande, die auf Oberflächenverunreinigung zurückzuführen ist, wurde registriert. Dieser Befund steht im Einklang mit dem Diamagnetismus dieser Verbindung [12]. Im Chrom(II)Acetat sind die beiden Chromatome über Acetatgruppen unter Spinkompensation verbunden [13]; der kurze Cr-Cr-Abstand läßt sich mit einer Metall-Metall-Vierfachbindung (16π und eine δ -Bindung) erklären.

In Chromverbindungen, deren d-Schale leer ist, wie K_2CrO_4 , $K_2Cr_2O_7$ und $Na_2Cr_2O_7$ findet man die für diamagnetische Verbindungen üblichen $E_b(ns)$ -Spektren.

b) Cr 2p und 3p-Linien

Die $2p_{1/2}$ und $2p_{3/2}$ Spindubletts zeigen in allen untersuchten Fällen die gleiche Aufspaltung ($2p_{1/2} - 2p_{3/2}$) = 9,3 eV. Bei den paramagnetischen Verbindungen Cr_2O_3 , $Cr(CH_3CO_2)_3$ und $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ beobachtet man in Übereinstimmung mit dem aus der Literatur bekannten Wert für Cr_2O_3 [9], eine der $2p_{1/2}$ -Linie im Abstand 11.0 ± 0.3 eV vorgelagerte Bande geringer Intensität. Im gleichen Ener-

	$E_{\text{Bind}}(\text{eV})$		sat(eV)	sat(eV)
$\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2$				
3p	45.5		-	-
$2p_{1/2}, 2p_{3/2}$	584.2 575.0			
Cr_2O_3				
3p	45.6		56.7	11.1
$2p_{1/2}, 2p_{3/2}$	585.5 576.3		596.6	11.1
Lit [9]	577.7			11.1
$\text{KCr}(\text{SO})_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$				
3p	47.6		58.5	10.9
$2p_{1/2}, 2p_{3/2}$	588.3 579.0		599.0	10.7
$\text{Cr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$				
3p	46.0		57.2	11.2
$2p_{1/2}, 2p_{3/2}$	584.9 575.6		596.1	11.2
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$				
3p	50.5		-	-
$2p_{1/2}, 2p_{3/2}$	590.7 581.4		-	-
KCrO_4				
3p	50.4		-	-
$2p_{1/2}, 2p_{3/2}$	589.9 580.0		-	-

Chrom 2p- und 3p-Bindungsenergien und -Satelliten

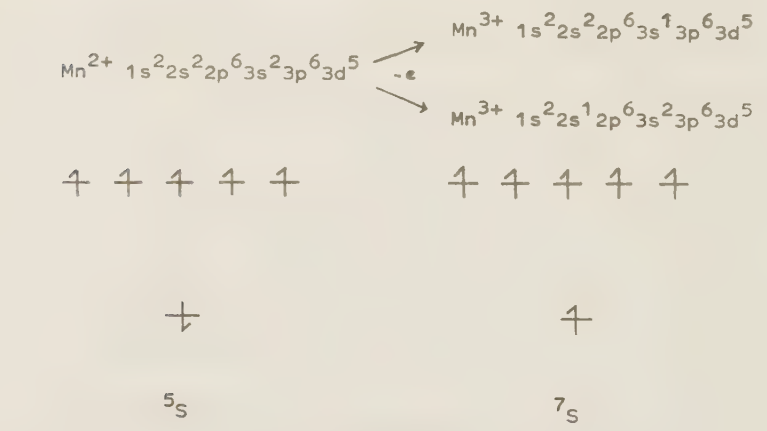
Tabelle 4.6.1.B

gieabstand ist auch vor der 3p-Linie ein Satellit zu beobachten. Da aus Gleichung (2) folgt, daß die Austauschwechselwirkung die größte Energieaufspaltung zeigt, wenn beide ungefüllten Schalen die gleiche Hauptquantenzahl haben, muß zur Erklärung der p-Niveausatelliten ein anderer Mechanismus zugrunde gelegt werden.

Unter der Annahme, daß durch die Ionisierung der 2p- oder 3p-Schale infolge verringerter Abschirmung des Valenzbandes ein Relaxationsmechanismus ausgelöst wird, müßte die Vorbande dem Hauptsignal um den Energiebeitrag einer Cr(III) ($3d \rightarrow 4s$)-Anregung vorgelagert sein. H. Micklitz hat diese Anregungsenergie zu 12.8 eV berechnet [14], was in Anbetracht der eingangs erwähnten Vereinfachung dieses Modells mit der Energieseparation von 11.1 eV größenordnungsmäßig übereinstimmt.

4.6.2. Manganverbindungen

Wird in Mn(II) (d^5) die 2s oder 3s Schale ionisiert, so sind wiederum zwei Endzustände möglich:



Auch hier entspricht das Intensitätsverhältnis 1:1,4 der beiden Bandenkomponenten dem Multiplizitätsverhältnis der möglichen Spinzustände. Wie aus Gleichung (2) folgt, ist die Austauschaufspaltung der ungepaarten Spindichte direkt und dem Abstand der wechselwirkenden Orbitale umgekehrt proportional. Der Experimentalbefund der beiden hier untersuchten paramagnetischen Manganverbindungen stützt die Theorie. In Mangan(II)-Verbindungen können zwei ungepaarte Elektronen mehr mit der s-Schale in Wechselwirkung treten als in Cr(III)-Verbindungen, daher ist die Aufspaltung von 6.3 eV um 2.7 eV größer. Die Austauschwechselwirkung zwischen Orbitalen verschiedener Hauptquantenzahlen bewirkt bei Mn(II) eine Aufspaltung von 4.0 eV.

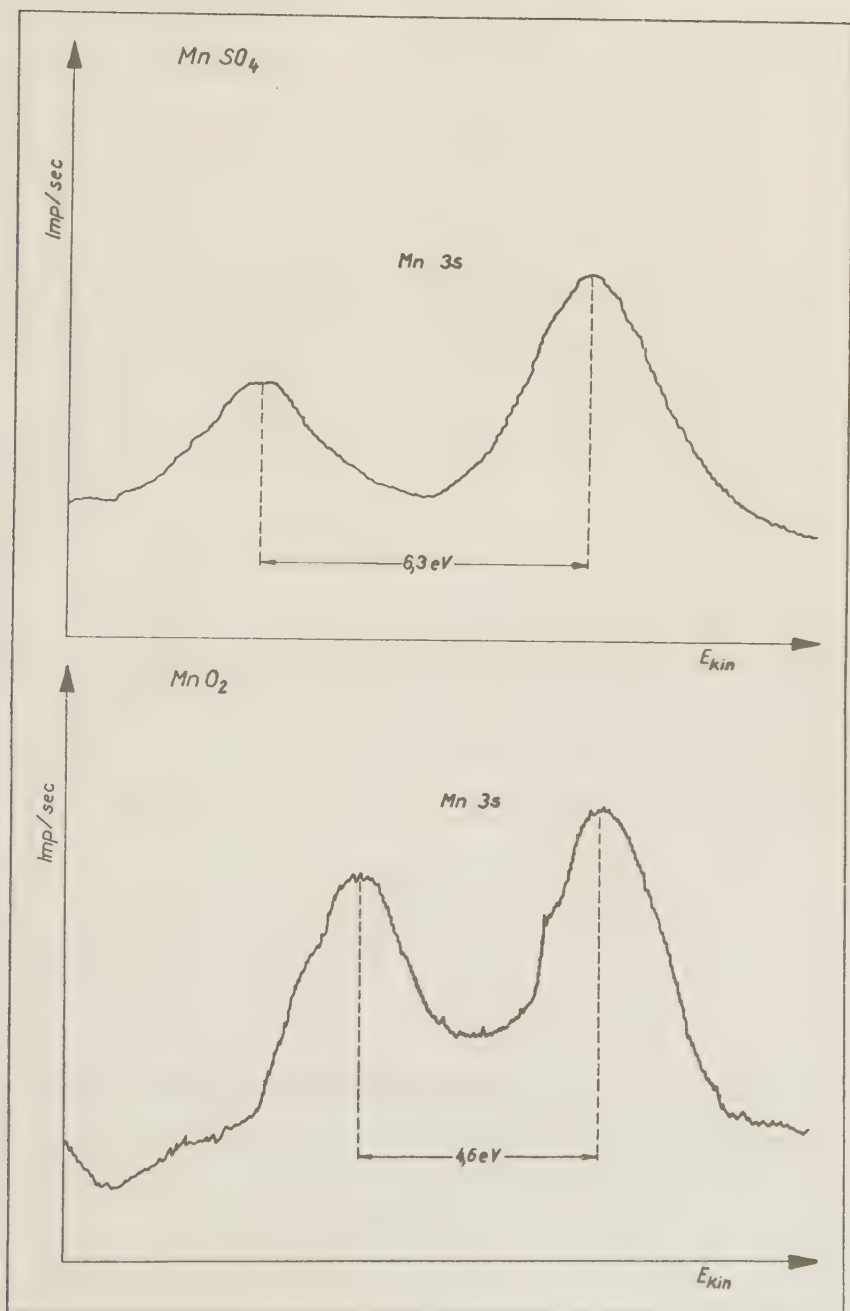


Abb. 4.6.2.

		$E_{\text{Bind}} (\text{eV})$	sat (eV)	sat (eV)
MnSO_4				
	2s	769.1	773.1	4.0
	3s	83.6	89.9	6.3
	$2p_{1/2}, 2p_{3/2}$	644.9 639.3	-	-
	3p	48.9		
MnO_2				
	2s	772.3	775.4	3.1
	3s	88.4	93.0	4,6
	$2p_{1/2}, 2p_{3/2}$	656.5 650.6	-	-
Lit [9]		(642.4)		
	3p	53.6	-	-
KMnO_4				
	2s	-		
	3s	92.0	-	-
	$2p_{1/2}, 2p_{3/2}$	659.5 654.0	-	-
	3p	57.5	-	-

Mangan 2s-, 3s-, 2p-, 3p-Bindungsenergien und -Satelliten
(relativ zu C 1s = 285.0 eV)

Tabelle 4.6.2.

Vergleicht man die 2s-3d- und 3s-3d-Austauschaufspaltungen von Cr_2O_3 mit denen von MnO_2 , so findet man im letzteren Fall kleinere Werte (siehe Tab. 4.6.2.). Da beide Verbindungen gleiche ungepaarte Spindichten aufweisen, kann dieses Ergebnis als Hinweis auf größere 2s-3d- bzw. 3s-3d-Abstände in der Chromverbindung angesehen werden. Im diamagnetischen KMnO_4 werden weder s- noch p-Orbitale aufgespalten; die bei zunehmender Bestrahlungsdauer intensiver werdenden Nebenbanden sind Zersetzungsprodukten zuzuschreiben.

4.6.3. Kobaltverbindungen

Bei den hier untersuchten Kobaltverbindungen (siehe Tabelle) waren nur die 2p-Niveaus zugänglich; die Ionisierungsenergien anderer Orbitale konnten infolge zu geringer Zählraten (2s) oder stark verbreiteter, diffuser Linien (3s und 3p) nicht ermittelt werden.

		$E_{\text{Bind}}(\text{eV})$	sat(eV)	sat(eV)
CoCl_2	$2p_{1/2}$	798.0	803.8	5.8
	$2p_{3/2}$	782.0	787.2	5.2
CoBr_2	$2p_{1/2}$	798.1	804.1	6.0
	$2p_{3/2}$	781.1	787.1	6.0
CoJ_2	$2p_{1/2}$	796.3	802.5	6.2
	$2p_{3/2}$	780.7	787.0	6.3
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CoJ}_2$	$2p_{1/2}$	795.0	800.7	4.7
	$2p_{3/2}$	779.8	783.1	3.3
$(\text{Ph}_3\text{PO})_2\text{CoJ}_2$	$2p_{1/2}$	796.8	801.1	4.3
	$2p_{3/2}$	780.4	784.4	4.0
$(\text{Ph}_3\text{AsO})_2\text{CoJ}_2$	$2p_{1/2}$	795.4	800.0	4.6
	$2p_{3/2}$	779.4	783.3	3.9
$(\text{Ph}_3\text{As})\text{CoJ}_2$	$2p_{1/2}$	796.6	801.1	4.5
	$2p_{3/2}$	780.4	784.3	3.9
$(\text{Bu}^t_2\text{NO})_2\text{CoBr}_2$	$2p_{1/2}$	797.8	804.0	6.2
	$2p_{3/2}$	781.6	787.5	5.9
$(\text{Bu}^t_2\text{NO})_2\text{CoJ}_2$	$2p_{1/2}$	796.9	802.4	6.0
	$2p_{3/2}$	780.7	786.3	6.3

Kobalt 2p-Bindungsenergien und Satelliten (relativ zu
C 1s = 285.0 eV)

Tabelle 4.6.3.

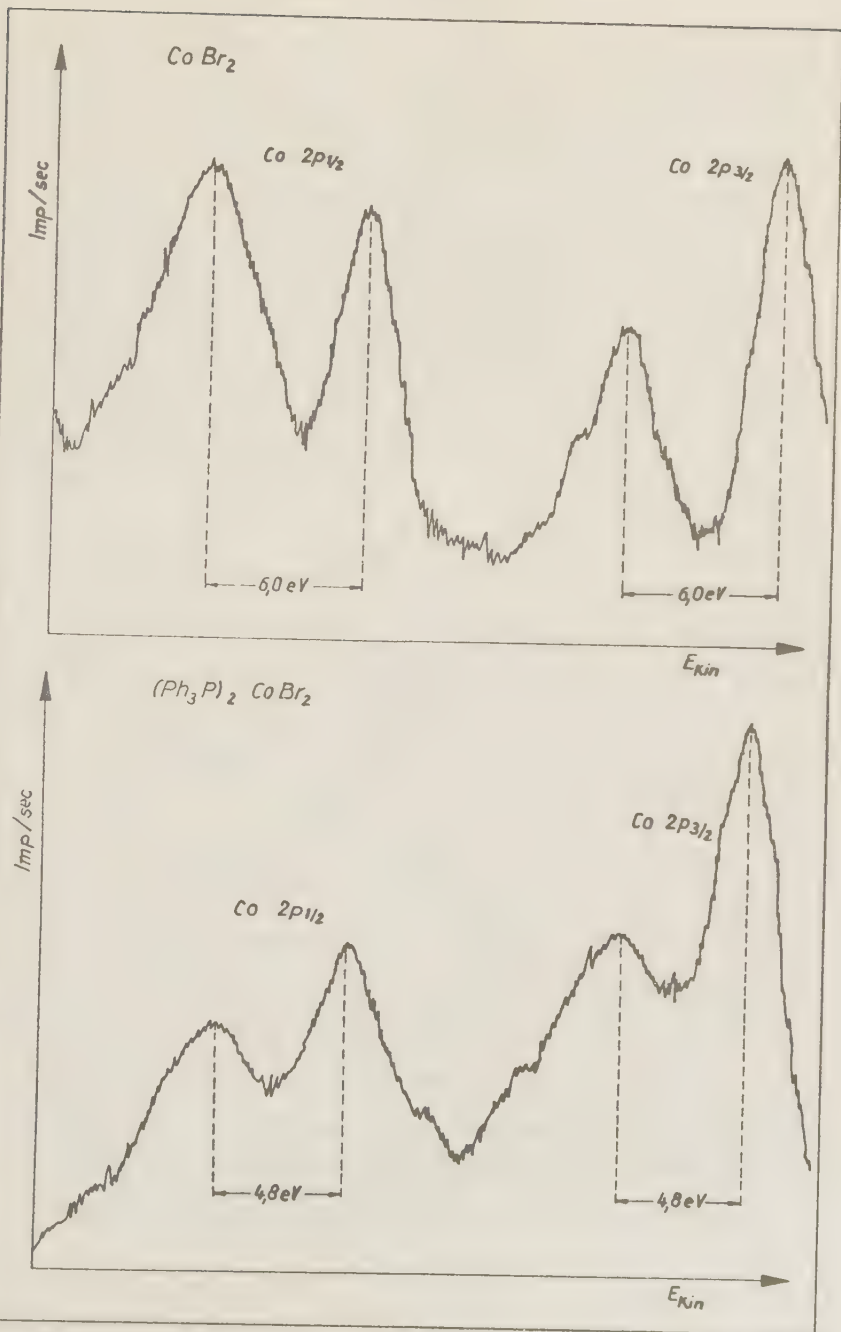


Abb. 4.6.3.A.

Die Spektren der Verbindungen CoX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) zeigen intensive Satellitenbanden, die jeweils etwa um 6 eV den Komponenten des $\text{Co } 2p_{1/2} - 2p_{3/2}$ Spindubletts vorgelagert sind. Dieser Wert stimmt gut mit dem einer $3d-4s$ -Anregung des freien Co^{2+} -Ions von 5.7 eV [14] überein, so daß die Vorbanden durch einen Mehrelektronenprozeß erklärt werden können [15]. Der Abstand der Satelliten nimmt mit zunehmender Elektronegativität der Liganden ab. Dieser Befund steht in Einklang mit Beobachtungen an Kupfer [16] und Nickelverbindungen [17].

In Komplexverbindungen vom Typ L_2CoX_2 ($\text{L} = \text{Ph}_3\text{P}, \text{Ph}_3\text{PO}, \text{Ph}_3\text{As}$ und Ph_3AsO ; $\text{X} = \text{Hal}$) sind die Abstände der Vorbanden gegenüber den Hauptsignalen erheblich verringert. Da diesen Verbindungen tetraedrische Koordination gemeinsam ist, kann offenbar aus der Größe der Aufspaltung zwischen oktaedrischer (CoX_2) und tetraedrischer (L_2CoX_2) Umgebung des Cobaltatoms unterschieden werden.

Eine physikalische Begründung der unterschiedlichen Aufspaltungen in Komplexen verschiedener Punktsymmetrie ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch nicht möglich.

Messungen an den Komplexverbindungen $(\text{Bu}^t\text{NO})_2\text{CoX}_2$ ($\text{X} = \text{Halogenid}$) wurden durchgeführt, um festzustellen, inwieweit die bisher bekannten Bindungsvorstellungen durch XPE-Messungen bestätigt werden können. Aus magnetischen Messungen und Absorptionsspektren wird geschlossen, daß sich die freien Elektronen des Liganden mit dem des Zentralatoms

paaren [8]. Damit würde die ungepaarte Spindichte am Zentralatom verringert und demnach die Austauschaufspaltung einen kleineren Wert besitzen.

Wie aus Tabelle 4.6.3. und Abbildung 4.6.3.B hervorgeht, sind die Multiplettaufspaltungen größer als bei L_2CoX_2 Komplexen und stimmen mit denen für CoX_2 beobachteten überein. Daraus muß geschlossen werden, daß unter den Meßbedingungen der Ligand Bu_2^tNO von der Oberfläche abdiffundiert und CoX_2 zurückbleibt.

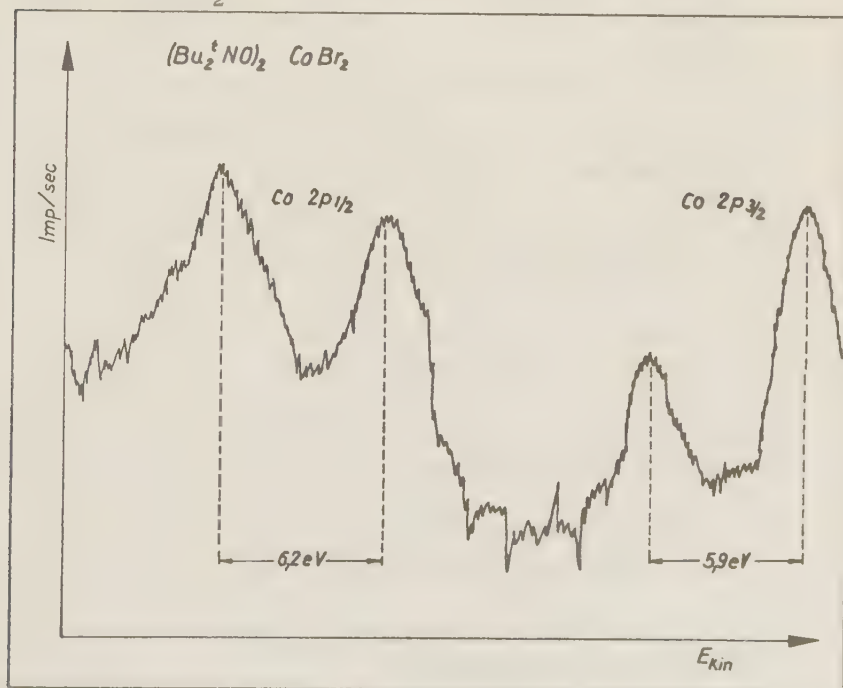


Abb. 4.6.3.B Co 2p-Multiplettaufspaltung von zersetztem $(Bu_2^tNO)_2CoBr_2$

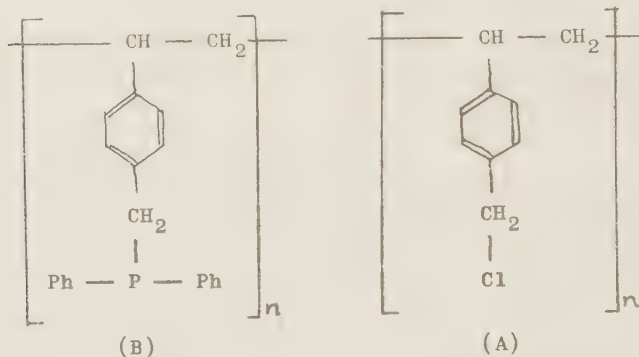
Literatur zu Abschnitt 4.6

- [1] K.Siegbahn
Nova Acta Regiae Soc. Sci.Uppsal., Ser. IV 20,1(1967).
- [2] T.Novakov
Phys.Rev. B 3, 2693(1971).
- [3] C.S.Fadley und D.A.Shirley
Phys.Rev. Letters 21,980(1968).
- [4] H.Basch
Chem.Phys.Letters 20,233(1973).
- [5] A.Rosencwaig, G.K.Wertheim und H.J.Guggenheim
Phys.Rev.Letters 27,479(1971).
- [6] C.E.Moore
Atomic Energy Levels as Derived from Analyses
of Optical Spectra
National Bureau of Standards Circular No.467 (U.S.
GPO.Washington D.C.,1949), Band 1.
- [7] L.J.Matienzo, W.E.Swartz und S.O.Grim
Inorg.Nucl.Chem.Letters 8,1085(1972).
- [8] L.J.Matienzo und S.O.Grim
Inorg.Nucl.Chem.Letters 9,731(1973).
- [9] J.C.Carver und G.K.Schweitzer
J.Chem.Phys. 57,973(1972).
- [10] N.Hendrickson, J.M.Hollander und W.L.Jolly
Inorg.Chem. 9,612(1970).

- [11] E.H.S.Burhop
The Auger Effect and Other Radiationless Transitions
University Press, Cambridge (1952).
- [12] W.R.King und C.S.Garner
J.Chem.Phys. 18, 689(1950).
- [13] B.N.Figgis und R.L.Martin
J.Chem.Soc. (A) 3837(1956).
- [14] H.Micklitz
Z.Phys. 18, 683(1958).
- [15] D.C.Frost, A.Ishitani und C.A.McDowell
Mol.Phys. 24, 861(1972).
- [16] T.Novakov und R.Prins
Solid State Commun. 2, 1975(1972).
- [17] C.J.Matienzo, C.I.Yin, S.O.Grim und W.B.Swartz jr.
Inorg.Chem. 12, 2762(1973).
- [18] W.Beck, K.Schmidtner und H.J.Keller
Chem.Ber. 100, 503(1967).

4.7. Iridium- und Palladiumkomplexe mit polymeren Liganden

Komplexe mit polymeren Liganden, wie chlormethyliertes Polystyrol (A) oder Poly-Diphenylbenzylphosphin (B)



sind mit den klassischen Analyseverfahren, wie quantitative Elementanalysen oder Molekulargewichtsbestimmungen nur schwierig zu charakterisieren. Wie an folgenden beiden Beispielen gezeigt wird, kann die XPE-Spektroskopie auch bei polymeren Übergangsmetallverbindungen Aussagen über Bindungsverhältnisse liefern.

4.7.1. Palladium(0) mit "Polyphosphin" Liganden

Ein Vergleich der Bindungsenergien von Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) mit der analogen Verbindung, die "Polyphosphin" enthält [1], zeigt, daß in beiden Verbin-

dungen ähnlich hohe Elektronendichten am Palladium sind.
Der polymere Ligand (B) hat somit

	Pd 3d _{3/2}	Pd 3d _{5/2}
(Ph ₃ P) ₂ Pd(Ph ₃ P) ₂	342.2	337.0
(Ph ₃ P) _n PdCl ₂	343.8	338.6
(Ph ₃ P) _n Pd("poly-phosphin") _m	342.5	337.4
n + m = 4		

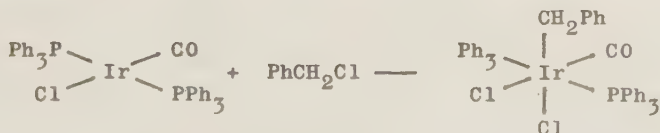
Pd-3d-Bindungsenergien relativ zu C 1s = 285.0 eV

Tabelle 4.7.1.

den gleichen elektronischen Einfluß auf das Zentralatom, wie das monomere Phosphin.

4.7.2. Oxidative Addition von methylenchloriertem Polystyrol an (Ph₃P)₂Ir(CO)Cl

Wird (Ph₃P)₂Ir(CO)Cl mit Benzylchlorid oder Chlor umgesetzt, so entsteht in einer oxidativen Additionsreaktion gemäß

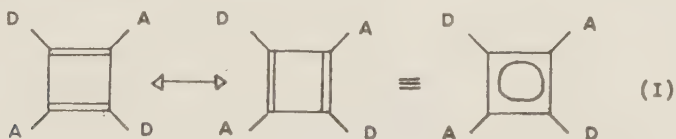


ein Komplex mit formal dreiwertigem Iridium. Wie aus den

5. Untersuchungen an organischen Verbindungen

5.1. Donor-Akzeptor substituiertes Cyclobutadien [1]

Wie R.Gompper und G.Seybold gezeigt haben, kann Cyclobutadien durch Donor- und Akzeptor-Substituenten stabilisiert werden [2]. Für die Verbindung mit $A = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ und $D = \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ wird aus der Äquivalenz der N-CH₂-Protonen im Kernresonanzspektrum und aus HMO Rechnungen gefolgert, daß ein Resonanzhybrid



vorliegt. Einer Röntgenstrukturanalyse zufolge, sollen alle Abstände der Ringkohlenstoffatome gleich groß sein, allerdings ist dieser Befund noch nicht endgültig abgesichert. In Widerspruch zu obigem Strukturmodell steht das Ergebnis des UV-Spektrums von (I), wonach der erste elektronische Übergang nicht vertikal ist [3], Grund- und der erste angeregte Zustand also verschiedene Potentialoberflächen aufweisen.

Da (I) formal nichtbenzoid ist, kann dieser Unterschied auf Doppelbindungsfixierung im Grundzustand zurückgeführt werden. Diese Annahme wird von R.Weiß und J.N.Murrell durch MINDO/2-Rechnungen gestützt, wonach eine Umwandlung der beiden energetisch äquivalenten Valenztautomeren inein-

ander leicht möglich ist [4].

Mit Hilfe der XPE- und UPE-Spektroskopie wurde versucht, einen Beitrag zur Klärung dieses Problems zu leisten.

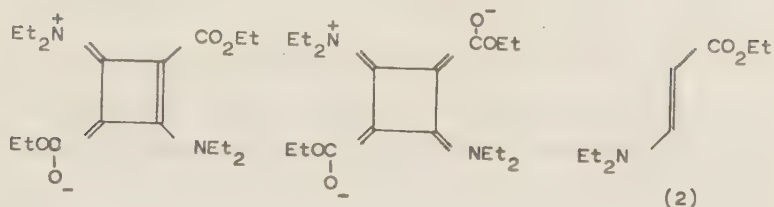
Als Vergleichssubstanz diente β -Diäthylaminoacrylsäure-äthylester (2), der zwar ausschließlich in der trans-Form existiert, sich aber in beiden spektroskopischen Verfahren nicht von der hier formal geeigneteren cis-Form unterscheiden sollte [5].

	I D = NEt ₂ , A = CO ₂ Et	II
C 1s (a)	285.0 $\pm$ 0.25	285.0 $\pm$ 0.25
C 1s (b)	286.5 $\pm$ 0.5	285.5 $\pm$ 0.5
C 1s (c)	289.0 $\pm$ 0.25	288.5 $\pm$ 0.25
N 1s	399.6 $\pm$ 0.25	398.9 $\pm$ 0.25
O 1s	531.5 $\pm$ 0.5	531.0 $\pm$ 0.5

C 1s-, O 1s- und N 1s-Bindungsenergien bezogen auf C 1s (a) = 285.0 eV. C 1s (b) = Schulter

Die C 1s-, N 1s- und O 1s-Bindungsenergien von 'Cyclobutadien' und β -Diäthylaminoacrylsäureäthylester unterscheiden sich nicht wesentlich. Beim Übergang vom Ester zum 'Cyclobutadien' werden sowohl O 1s- als auch N 1s-Bindungsenergien erhöht, so daß ein Beitrag zwitterionischer Strukturen ausgeschlossen werden kann. Der geringe Unterschied in den N 1s-Bindungsenergien zwischen (1), (2) und Ammoniak [6] im Vergleich zum Ammoniumion im NH₄NO₃, deutet ebenfalls auf den geringen Anteil zwitterionischer

Strukturen am Grundzustand von (1) hin.



Auch das niederenergetische Photoelektronenspektrum (584 Å) bestätigt und ergänzt diesen Befund:

- a) die Energie der π -Bande von (1) ist gegenüber der von (2) nur geringfügig abgesenkt, was mit einer quadratischen Cyclobutadienstruktur unvereinbar ist und nur auf der Grundlage zweier lokalisierter Doppelbindungen, die mit Einfachbindungen verknüpft sind, zu verstehen ist.
- b) die erste Bande im UPE-Spektrum ist für (2) mit einer Halbwertsbreite von 0.40 eV wesentlich schärfer als die von (1) mit 0.68 eV, was die aus den UV-Spektren gezogenen Schlußfolgerungen bestätigt.
- c) die Singulettnatur des Grundzustands von (1) wird durch das Fehlen einer Austauschaufspaltung im UPE-Spektrum bewiesen.

Aus diesen Befunden kann man schließen, daß der Grundzustand des Donor-Akzeptor-("push-pull")-substituierten Cyclobutadiens aus zwei ungestörten, schwach miteinander in Wechselbeziehung stehenden Aminoacrylsäureesterhälften besteht.

Die offensichtliche Diskrepanz zwischen NMR-Spektren und Strukturanalyse einerseits und den UV- und PE-Daten andererseits kann auf Doppelbindungsverschiebung zurückgeführt werden, die zu rasch verläuft, um im Kernresonanzspektrum oder Röntgenstrukturanalyse erkennbar zu werden.

5.2. Untersuchungen an einigen kumulierten Systemen [7]

In den gewinkelten kumulierten π -Systemen Schwefeldioxid (SO_2), Sulfinylamin (RNSO) und Schwefeldiimid (RNSNR) wurde der Einfluß der Substituenten auf das zentrale Schwefelatom untersucht. Weiterhin interessierte das Verhalten des Stickstoffs in der RN-Gruppe in Sulfinylamin und Schwefeldiimid im Vergleich zu Alkylisocyanat und Carbodiimid.

Wie aus Tabelle 5.2. hervorgeht, werden in der Reihe SO_2 , RNSO und RNSNR die $\text{S-}2\text{p}_{3/2}$ -Bindungsenergien entsprechend zunehmender Elektronendichte am Schwefel um 1.5 eV erniedrigt. In Analogie zu Beziehungen aus Gasphasenmessungen an anderen Schwefelverbindungen [8,9]

Verbindung	S $2\text{p}_{3/2}$ (eV)	N 1s (eV)
SO_2	168.4	
$(\text{CH}_3)_3\text{C-NSO}$	167.4	399.3
$(\text{CH}_3)_3\text{C-NSN-C}(\text{CH}_3)_3$	166.9	398.4
CS_2	164.3	
$(\text{CH}_3)_3\text{C-NCO}$		399.8
$(\text{CH}_3)_3\text{C-NCN-C}(\text{CH}_3)_3$		398.6

N 1s- und S $2\text{p}_{3/2}$ - Bindungsenergien relativ zu C 1s = 285.0 eV

Tabelle 5.2.

resultiert auch für die in festem Zustand vermessenen Thiokumulene eine Korrelation der chemischen Verschiebungen (ΔE) mit den aus CNDO-Ladungsdichten q berechneten Potentialen (siehe Tab. 5.2.)

$$E_i = (k \cdot q_i + V_i + l)$$

$$V_i = \sum_{j \neq i} \frac{q_j}{r_{ij}}$$

Hierbei werden die Proportionalitätskonstanten k und l

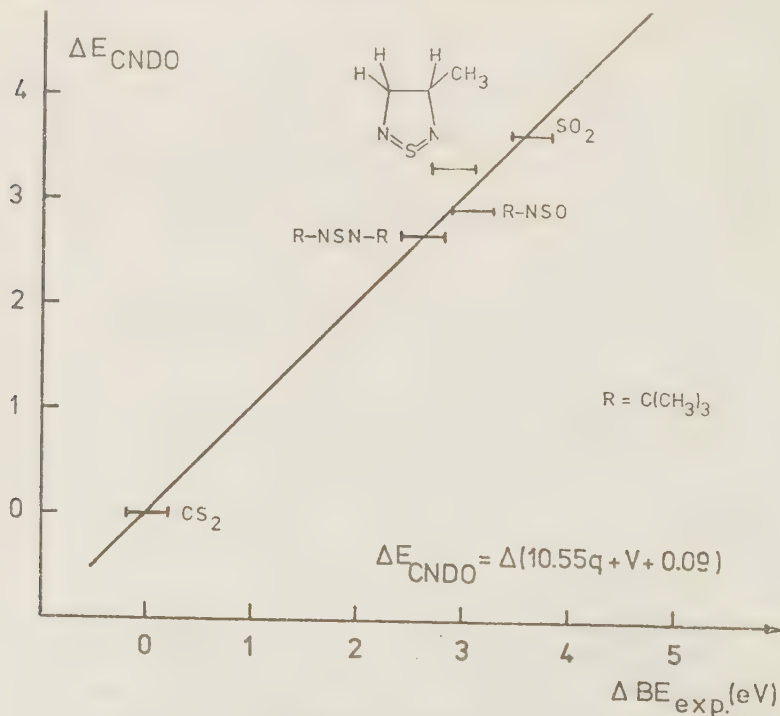


Abbildung 5.2.

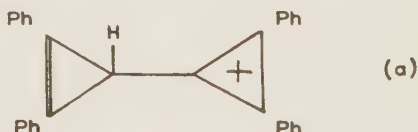
nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt.

V_{ij} entspricht einer Näherung für das Molekülpotential. Die berechneten Ladungsdichten beziehen sich wiederum auf einen Basissatz unter Einschluß von d-Orbitalen, was innerhalb der Thiokumulenreihe eine Abnahme der Ladungsunterschiede am Schwefel bewirkt. Den ladungsausgleichenden Effekt durch $pd\pi$ - Rückbindung zeigt auch ein Vergleich der N 1s-Bindungsenergien der hier untersuchten Verbindungen (siehe Tab. 5.2.), wonach die kleineren Energieunterschiede und somit die kleineren Elektronendichteunterschiede in den Schwefelverbindungen gefunden werden.

5.3. XPE-Spektren von (Di-) Cyclopropenyliumkationen [10]

G.Olah, G.D.Mateescu et al. zeigten, daß die C 1s-Bindungsenergien für Carbokationen (Carbeniumionen) um etwa 4.0 eV größer sind als in neutralen Kohlenwasserstoffen. Weiterhin erweisen sich C 1s-Bindungsenergien im Norbornylkation als wertvolles Hilfsmittel um zwischen "klassischer" und "nichtklassischer" Struktur zu unterscheiden [11,12].

Im Rahmen der hier durchgeführten Messungen war von Interesse, inwieweit durch XPE-Spektroskopie eine Aussage über das Vorliegen "klassischer" oder "nichtklassischer" Ladungsverteilung im Dicyclopropenyliumkation (a) möglich ist.



Vergleicht man in Tabelle 5.3. die substituierten Cyclopropenyliumkationen I - IV, so entspricht der Gang der Δ C 1s-Werte weitgehend den bekannten positiv induktiven (+I) und mesomeren (+M) Einflüssen der Substituenten, durch die in der Reihe



zunehmend positive Ladung übernommen werden kann. Auch das chemische Verhalten steht damit in Einklang: Das Tricyclopropenyliumkation I ist äußerst reaktiv (elektrophil), das Triaminocyclopropenyliumkation (IV) ist dagegen sehr stabil,

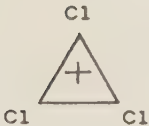
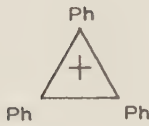
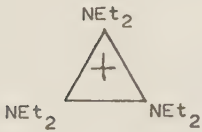
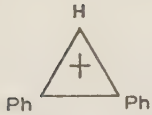
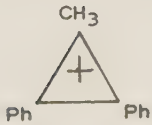
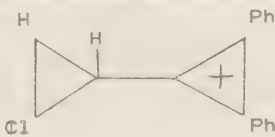
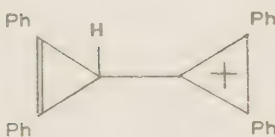
$\Delta C\ 1s\ (eV)$		
	3.6	I
	1.6	II
	1.8	III
	< 0.4	IV
	1.8	V
	1.5	VI

Tabelle 5.3. (Anfang)

$\Delta C\ 1s\ (eV)$		
	< 0.4	VII
	< 0.4	VIII
	< 0.4	IX
Ph_3C	2.9	X

Chemische Verschiebungen der C 1s-Linien, bezogen auf die C 1s-Bindungsenergien der Pumpenölkontamination

Tabelle 5.3. (Fortsetzung)

während die t-Butyl-(III) und Phenyl-(IV) substituierten Cyclopropenylkationen eine Mittelstellung einnehmen.

Für das Tritylkation wurde hier im Gegensatz zu G.A.Olah et al. [11] eine Aufspaltung der C 1s-Linie von 2.9 eV gefunden. Nimmt man Additivität der Substituenteneffekte an, so sollte man im Triphenylpropylkation eine Verschiebung der C 1s-Linie um etwa 1.0 eV erwarten. Beobachtet wird jedoch ein Wert von 1.6 eV. Möglicherweise ist diese

Diskrepanz durch unterschiedliche Hybridisierung in II bzw. IX zurückzuführen.

Im Tropyliumkation (IX) ist die positive Ladung auf sieben Zentren verteilt, dementsprechend klein ist die chemische Verschiebung Δ C 1s. Da auch bei (VII) und (VIII) keine Aufspaltung der C 1s-Linie beobachtet werden kann, muß angenommen werden, daß die positive Ladung auf alle sechs Zentren delokalisiert ist, also eine "nichtklassische" Struktur vorliegt. Das gleichartige Verhalten von (VII) und (VIII) zeigt an, daß das gespannte σ -System des Cyclopropyl- bzw. Cyclopropenylsubstituenten für die Delokalisierung der Elektronendichte verantwortlich ist.

Literatur zu Abschnitt 5.

- [1] R.Gompper, F.Holsboer, W.Schmidt und G.Seybold
J.Amer.Chem.Soc., 95,5757(1973).
- [2] R.Gompper und G.Seybold
Angew.Chem., Int.Ed.Engl., 7,824(1968).
- [3] G.Seybold
Dissertation, Universität München 1969.
- [4] R.Weiß und J.N.Murrell
Tetrahedron, 27,2877(1971).
- [5] H.Bock und H.Stafast
Chem.Ber., 105,1158(1972).
- [6] D.N.Hendrikson, J.M.Hollander und W.L.Jolly
Inorg.Chem., 8,2642(1969).
- [7] J.Kroner, W.Strack, F.Holsboer und W.Kosbahn
Z.Naturforsch.
- [8] U.Gelius, B.Roos und P.Siegbahn
Chem.Phys.Letters 4,471(1970).
- [9] K.Siegbahn, C.Nordling, G.Johansson, J.Hedman,
P.F.Heden, K.Hamrin, U.Gelius, T.Bergmark, L.O.Werme,
R.Manne und Y.Baer
"ESCA Applied to Free Molecules"
North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1971.

- [10] R.Weiß und F.Holsboer
in Vorbereitung

- [11] G.A.Olah, G.D.Mateescu, L.A.Wilson und M.H.Gross
J.Amer.Chem.Soc. 92,7231(1970).

- [12] G.A.Olah, G.D.Mateescu und J.L.Riemenschneider
J.Amer.Chem.Soc. 94,7190(1972).

6. Untersuchungen an chemisch veränderten Oberflächen

6.1. Silberverbindungen auf Titandioxidoberflächen

Werden die beiden Titandioxidmodifikationen Rutil und Anatas mit UV-Licht ($\lambda = 366 \text{ nm}$) in methanolischer Suspension belichtet, beobachtet man eine Blaufärbung [1]. "Blauer" Rutil und Anatas verhalten sich bei Umsetzung mit Silbernitratlösung unterschiedlich: Während Rutil mit AgNO_3 eine stabile Braunfärbung annimmt, erfolgt auf der Anatasoberfläche im Laufe einiger Stunden eine Farbvertiefung von hell- nach dunkelbraun. Mit Hilfe der XPE-Spektroskopie sollte untersucht werden, ob das Silber auf blauen Rutil- und Anatasoberflächen in verschiedenen Oxidationsstufen vorliegt.

	Ag $3d_{3/2}$	Ag $3d_{5/2}$
Ag_2O	374.9	368.8
$\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CO}_2)$	374.6	368.7
Blauer Anatas		
AgNO_3	373.7	367.9
Blauer Anatas +		
AgNO_3 /mit NaOH gewaschen	374.1	368.0
Blauer Rutil +		
AgNO_3	374.7	368.8
$\text{Ag}(\text{Metall})$	373.8	367.9

Ag $3d$ -Bindungsenergien relativ zu C $1s = 285.0 \text{ eV}$

Tabelle 6.1.

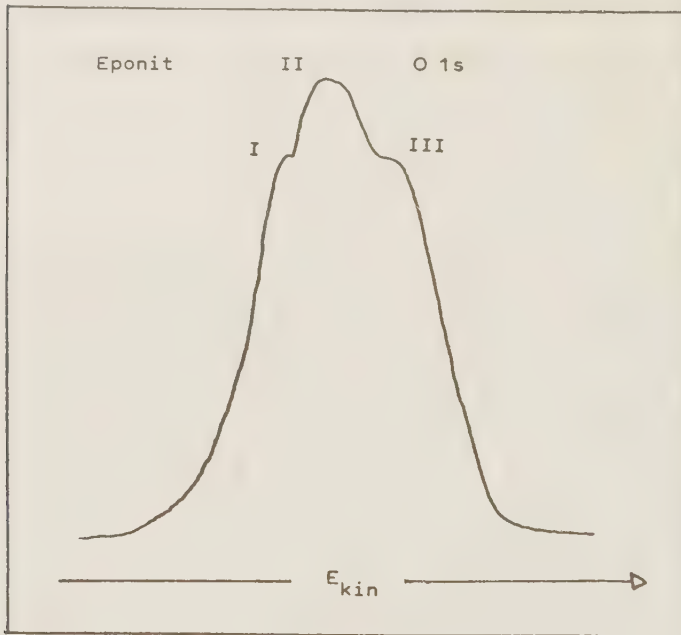
Ein Vergleich der Ag 3d-Bindungsenergien von Ag_2O und $\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CO}_2)$ mit denen der auf TiO_2 sorbierten Silberverbindungen zeigt, daß die Elektronendichte des Silbers auf der Oberfläche des 'blauen' Rutil, der in Verbindungen formal einwertigen Silbers entspricht. Auf der Oberfläche des 'blauen' Anatas dagegen, wird Silbernitrat zu metallischem Silber reduziert.

6.2. Sauerstoffoberflächenverbindungen von Aktivkohle

Wird Aktivkohle (Handelsbezeichnung: Eponit) in feuchtem O_2 -Strom bei $420\text{--}450^\circ\text{C}$ bis zu einem Abbrand von 50% oxidiert, so wird die höchste Belegung mit chemisorbiertem Sauerstoff erreicht [2]. Als mögliche Oberflächenspezies werden ätherartige, phenolisch- und chinonartig gebundener Sauerstoff, wie auch die sauren Gruppen Lacton, Carbonsäure und Carbonsäureanhydrid diskutiert [2]. Da der Sauerstoff in diesen Verbindungen verschiedene Elektronendichten aufweist, sollte es möglich sein, mit Hilfe der XPE-Spektroskopie zwischen den in Frage kommenden Oberflächenspezies zu unterscheiden.

Durch Kurvenauflösung der O 1s-Bande kann auf mindestens drei verschiedene Sauerstoffsorten geschlossen werden. Wird die Probe auf 500° erhitzt, so nimmt die Intensität der mittleren O 1s-Bande ab. In Übereinstimmung mit den durch Baseneintausch erhaltenen Analysenergebnissen [3], kann diese Bande vorwiegend phenolischem Sauerstoff zuge-

ordnet werden. Die Bande (I) in Abb. 5.3. deutet auf ätherisch gebundenen Sauerstoff hin, während das niedriger Bindungsenergie entsprechende Signal (III) von acidieren Gruppen herrührt.



O 1s - Spektrum von oxidiertem Eponit

Abbildung 6

Literatur zu Abschnitt 6

- [1] H.Steinle, Diplomarbeit 1972.
- [2] H.P.Boehm und E.Diehl
Z.Elektrochem. Ber.d.Bunsenges. physik.Chemie 66,
642(1962).
- [3] G.Bewer, Dissertation 1974.

7. Experimenteller Teil

7.1. Eichmessungen

7.1.1. Eichung der Energieskala

Gewöhnlich werden Bindungsenergien von Rumpfelektronen durch die Gleichung

$$E_{\text{bind}} = h\nu (Al\ K_{1,2}) - E_{\text{kin}} - E_{\text{W}} \quad (1)$$

ausgedrückt, wobei E_{W} berücksichtigt, daß das Photoelektron auf dem Weg vom Fermi-niveau zum Analysator Energie verliert. Diese Energie E_{W} (workfunction) setzt sich im wesentlichen aus drei Beiträgen zusammen:

- a) der Energiedifferenz zwischen Fermi-niveau und Vakuum-niveau,
- b) der Potentialdifferenz zwischen Verbindung und Eintrittsschlitz des Energieanalysators [1],
- c) der Aufladung der Probe, die vor allem bei Halb- oder Nichtleitern chemische Verschiebungen vortäuschen kann. [2,3].

Um eine Beeinflussung der Meßergebnisse durch diese Effekte einschränken zu können, muß die Energieskala sorgfältig geeicht werden.

7.1.1.1. Berücksichtigung der Elektronenaustrittsarbeit

Die am Spektrometer vorgewählte Spannung V_s ist der Spannung zwischen den hemisphärischen Analysatorplatten direkt proportional

$$V_s = k \cdot V_p$$

Außerdem ist die Spannung V_p der kinetischen Energie E_{KA} , der Elektronen, die den Analysator durchlaufen, proportional

$$V_p = k' \cdot E_{KA}$$

daher

$$V_s = k'' \cdot E_{KA}$$

Wenn E_x die Energie der Anregungslinie ist, dann gilt im Bereich der untersuchten Probe

$$E_x = E_{KS} + E_b + E_{WS} \quad (2)$$

mit E_{KS} = kinetische Energie in der Nähe der Probe;

E_{WS} = Elektronenaustrittsarbeit bezüglich der Probe

E_{WA} = Elektronenaustrittsarbeit bezüglich des Analysators

Im Analysator gilt anstelle von (2)

$$E_x = E_{KA} + E_b + E_{WA}$$

und

$$V_s = k (E_x - E_b - E_{WA})$$

Um zu gewährleisten, daß die Differenzen zweier vorgewählter Spannungen V_{s1} und V_{s2} gleich der Differenz zweier entsprechender Bindungsenergien sind, wird das Eichpotentiometer so eingestellt, daß $k = 1$ ist.

Dazu wählt man die zwei Signale bekannter Emissionsenergie (E_{b1} und E_{b2}) und vergleicht den Abstand ihrer Maxima mit dem gemessenen Potentialdifferenzen (V_s).

$$V_{s1} = k \cdot (E_x - E_{b1} - E_{WA})$$

$$V_{s2} = k \cdot (E_x - E_{b2} - E_{WA})$$

wenn $k = 1$ ist, gilt

$$V_{s1} - V_{s2} = E_{b2} - E_{b1} \quad (3)$$

Trägt man die gemessenen E_b - Werte gegen die theoretischen an, dann erhält man unter der Bedingung, daß (3) erfüllt ist, eine Gerade mit der Steigung (siehe Abb. 7.1.A), die nicht durch den Ursprung geht. Der Achsenabschnitt auf der Ordinate



Abbildung 7.1.A

ist gleich der Elektronenaustrittsarbeit E_w , die im Falle des hier verwendeten Spektrometers einen Wert von 3,5 eV hat.

7.1.1.2. Einstellung der Bedienungselemente

Maximale Abszissengenauigkeit setzt richtige Einstellung der Bedienungselemente voraus. In vergleichenden Messreihen wurden dabei folgende Kriterien festgestellt:

a) Einstellung des Maßstabs der x-Koordinate (=Amplitude)

Die mit dem Spektrometer maximal erreichbare Absolutgenauigkeit von 0,15 eV entspricht bei einer Amplitude von 25 eV ($1 \text{ eV} = 1 \text{ cm}$) $\pm 0,15 \text{ cm}$ auf dem Schreiberpapier und liegt über der durchschnittlichen Ablesegenauigkeit von $\pm 0,1 \text{ cm}$. Es wurden daher die meisten der hier diskutierten Spektren mit dieser Amplitude aufgenommen.

b) Wahl der Empfindlichkeit der Y-Koordinate

Die bei der Aufnahme der XPE-Spektren auftretende maximale Impulsrate sollte (nach Abzug des evtl. unterdrückten Untergrundes) etwa 50-80 % des gesamten Bereichs ausmachen.

c) Einstellung des Dämpfungsgliedes (Zeitkonstante)

Durch die Wahl verschiedener R-C-Zeitglieder können Rausch und Störsignale gedämpft werden. Je günstiger (größer) das Verhältnis V

$$V = \frac{\text{Nutzsignalamplitude}}{\text{Störsignalamplitude}}$$

ist, desto kleiner kann die R-C-Zeitkonstante gewählt werden.

Y-Empfindlichkeit [Imp/sek]	Zeitkonstante [sek]	max.Vorschub- geschwindigkeit [V/sek]
$3 \cdot 10^4$	0.33	0.5
10^4	1.0	0.2
$3 \cdot 10^3$	3.3	0.05
10^3	10.0	0.02
$3 \cdot 10^2$	33.0	0.005
10^2	100.0	0.002
$3 \cdot 10$	(100.0)*)	(0.001)*)

Optimale Einstellung der Bedienungselemente

- *) Bei einer X-Empfindlichkeit von 30 Imp/sek wäre eine Zeitkonstante von 333 sek erforderlich, die im Gerät nicht einstellbar ist. Der Meßfehler bei Zuschaltung von TC = 100 (sek) liegt etwa 0.1 eV über dem der anderen Wertepaare.

Tabelle 7.1.A

Die in Tabelle 7.1.A aufgeführten Wertepaare für Y-Empfindlichkeit und Zeitkonstante erwiesen sich Meßreihen zufolge als optimal.

d) Vorschubgeschwindigkeit der X-Koordinate

Bei gegebener Zeitkonstante darf die Registriergeschwindigkeit der Energiekoordinate einen durch Gleichung (4) bestimmten Wert nicht überschreiten, da sonst die durch das Zeitglied bedingte Anstiegsverzögerung eine Signalverschiebung in Richtung höherer kinetischer Energie-Werte zur Folge hätte. Bezeichnet man mit HWB die Halbwertsbreite des Signals und mit S die Registriergeschwindigkeit, so gilt

$$TC \cdot S \leq 0.1 \text{ HWB} \quad (4)$$

Bei einer mittleren Halbwertsbreite von 2,0 eV erhält man

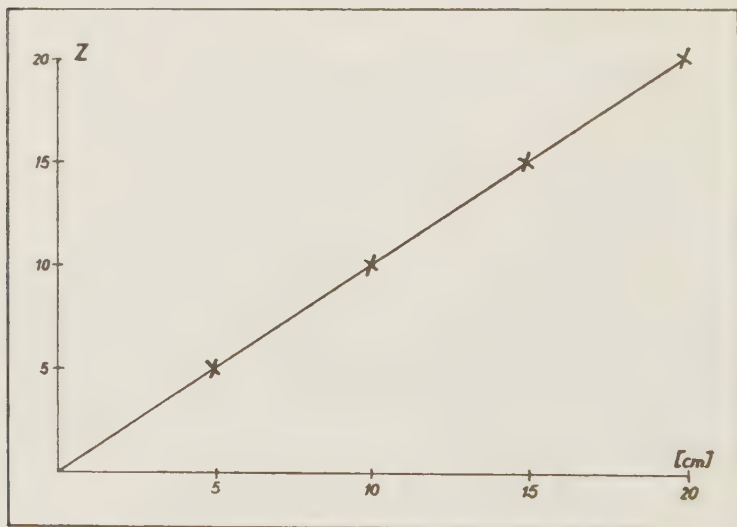
$$TC \cdot S_{\max} \approx 0.2 \text{ eV}$$

Da die Eichung jedes Einstellparameters durch zufällige Fehler (z.B. Übergangswiderstände in Schaltern und Relais, Inkonstanz von Referenzspannungen etc.) verschlechtert werden kann, wurde eine einmal gefundene optimale Einstellung der vier oben besprochenen Regler, sowie die Vorwahl der Analysatorgrundspannung während einer Meßreihe konstant gehalten, um eine möglichst große relative Genauigkeit der erhaltenen Bindungsenergiewerte zu gewährleisten.

7.1.1.3. Linearität der Eichung der X-Achse

Beim XPE-Spektrometer ES 100 besteht die Möglichkeit,

die beim Überstreichen des gewünschten Spektralbereichs der Analysatorgrundspannung überlagerte und dabei gleichzeitig den X-Eingang des XY-Schreibers aussteuernde Eichspannung manuell, stufenweise zuzuschalten. Dadurch kann man die Linearität der Eichung der Abszisse auf einfache Weise überprüfen: Bei gegebener Amplitude A (z.B. 25 eV) wird die Abhängigkeit der Verschiebung V (cm) des Schreibers in X-Richtung von der Zahl Z der getasteten Stufen (St) bekannter Größe (z.B. 1 Stufe = 1 eV) ermittelt (siehe Abbildung



Linearität der Eichung der X-Koordinate

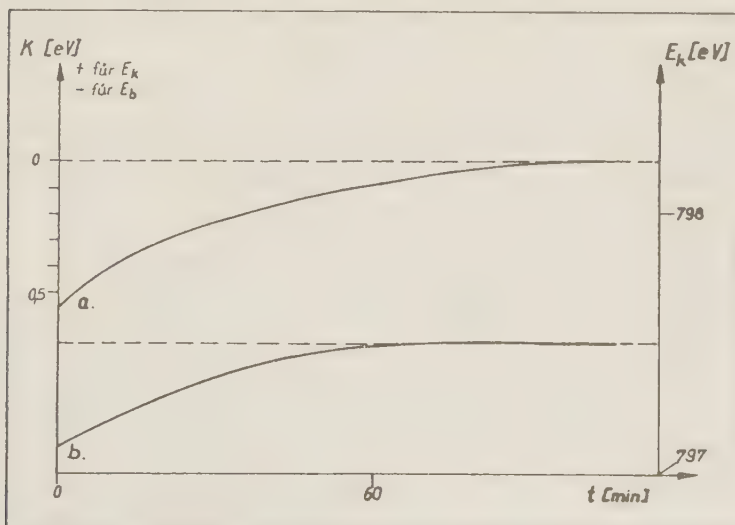
Abbildung 7.1.B

Im Fall eines linearen Anstiegs der Modulationsspannung und eines linearen Verlaufs der X-Charakteristik des Schreibers erhält man eine durch den Koordinatenursprung verlaufende Gerade der Steigung

$$\tan \alpha = \frac{A}{25 \cdot St} \quad [\text{cm}^{-1}]$$

7.1.1.4. Zeitabhängigkeit der Eichung der X-Koordinate

Wird die Aufnahme des XPE-Spektrums von stabilen Substanzen, die schlechte Wärmeleiter sind, in bestimmten



Zeitabhängigkeit der X-Koordinate a) bei ständiger Einwirkung der Röntgenstrahlen; b) bei intermittierender Röntgeneinstrahlung. Bestimmung des Korrekturfaktors K .

Abbildung 7.1.C

Zeitabständen wiederholt, so stellt man fest, daß sich die Lage gleicher Signale (hier die F 1s-Linie im LiF) mit zunehmender Zeit geringfügig nach höherer Bindungsenergie verschiebt (siehe Abb. 7.1.C). Dabei erhält man bei ständiger Einwirkung der Röntgenstrahlung (15 min. pro Spektrum) einen in der Anstiegsphase steileren Verlauf der Kurve $E_{\text{kin}} = f(t)$ als bei intermittierender Einwirkung (4 min. pro Spektrum). Durch Extrapolation kann man den Effekt in zwei von der Einwirkungszeit der Röntgenstrahlen auf die Substanz bzw. von der Aufenthaltsdauer des Präparats in der Probenkammer abhängige Komponenten zerlegen (siehe Abb. 7.1.D).



Abhängigkeit der Eichung der X-Koordinate
a) Von der Einwirkungszeit der Röntgenstrahlung
b) Von der Aufenthaltsdauer in der Probenkammer

Abbildung 7.1.D

Da bei gut leitenden Substanzen (z.B. Gold) keine Abhängigkeit der E_{kin} -Werte von der Zeit feststellbar war, muß dieser Effekt auf Temperaturerhöhungen der Meßprobe durch wärmeabgebende Bauteile zurückzuführen sein, die eine Erniedrigung des Ableitwiderstands R und damit eine Verringerung der positiven Aufladung der Substanz bzw. Erhöhung der kinetischen Energie der Photoelektronen zur Folge haben. Da schlechte Leiter in der Regel hohe negative Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstands besitzen (der spezifische Widerstand von NaCl beträgt z.B. bei 20° $10^{-17} \Omega \text{ cm}$, bei 150° dagegen nur noch etwa $10^{-14} \Omega \text{ cm}$ [4]), bewirken bereits äußerst kleine Temperaturschwankungen die beschriebenen Effekte. Um derartige Temperatureinflüsse bei der Auswertung der Spektren zu eliminieren, wurde bei der Aufnahme darauf geachtet, daß die Zeitdifferenz zwischen Aufnahme des Start-, Meß- und Bezugssignal für die einzelnen Spektren gleich ist.

7.2. Kalibrierung

7.2.1. Oberflächenaufladung

Zu den im vorangegangenen Abschnitt aufgeführten Einflüssen auf die kinetische Energie, kommt noch ein weiterer wichtiger Parameter hinzu, der sich aus der physikalischen Natur der untersuchten Substanz selbst ergibt: die elektrostatische Aufladung der Probe. Sie kommt dadurch zustan-

de, daß die aus der Substanz austretenden Photoelektronen über den durch die endliche Leitfähigkeit selbst guter Isolatoren bedingten Ableitwiderstand R (dem die Kapazität C des aus Stoffoberfläche und Probenhalter gebildeten Kondensators parallel geschaltet ist) nachgeliefert werden müssen. Andernfalls würde sich innerhalb kürzester Zeit ein hohes positives, jegliche Elektronenemission verhinderndes Oberflächenpotential aufbauen.

Nimmt man an, daß $R \sim 10^{10} \Omega$, $C \sim 50 \text{ pF}$ und die Zahl der pro Sekunde austretenden Elektronen $n \cdot 10^9 \text{ sec}^{-1}$ ist, so kann man die Größe der Aufladung und die bis zur Einstellung des elektronischen Gleichgewichts verstreichende Zeit t überschlägig berechnen:

$$I = n \cdot e_0 = 1.6 \cdot 10^{-10} \text{ A}$$

$$U = I \cdot R = 1.6 \text{ V}$$

$$t = (C \cdot U) / I = 0.5 \text{ sek.}$$

Da die Aufladung U von R und n und damit von vielen verschiedenartigen Faktoren (Intensität der Röntgenstrahlen, Fokussierung der Probe im Röntgenstrahl, Art der Substanz, Schichtdicke etc.) abhängt, kann ihr Einfluß auf absolute Bindungsenergien nur in einzelnen Fällen (z.B. bei Leitern) bestimmt werden.

Alle im Rahmen der vorliegenden Arbeit diskutierten Spektren sind daher auf eine Referenzlinie eines gleichzeitig mit der Probe vermessenen Standards bezogen.

7.2.2. Verwendung von Referenzlinien

Als Referenzlinien wurden folgende Signale verwendet:

- a) Bindungsenergie der C 1s-Linie in Phenylgruppen (intern) und Pumpenöl (extern);
- b) Bindungsenergie der F 1s-Linie im Lithiumfluorid (extern);
- c) Bindungsenergie der As 3d-Linie im Tetraphenylarsoniumkation $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^+$;
- d) Bindungsenergie der Au $4f_{7/2}$ -Linie einer der Probe aufgedampften Goldschicht.
- e) Bindungsenergie der In- $3d_{5/2}$ -Linie von metallischem Indium.

7.2.2.1. Kohlenstoff 1s-Linie als Standard

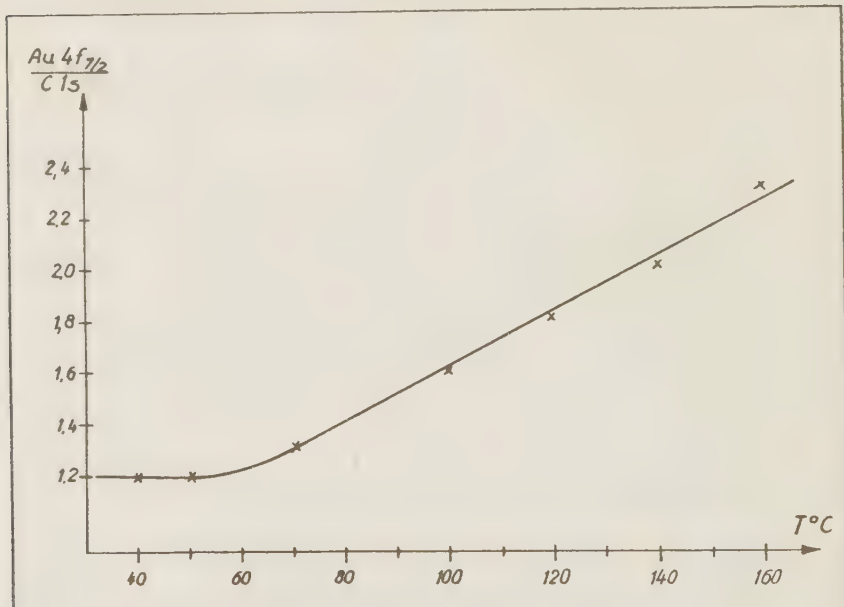
Die meisten der hier untersuchten Komplexverbindungen enthalten Triphenylphosphin als Liganden. Da davon ausgegangen werden kann, daß keine Beeinflussung des C 1s Niveaus durch elektronische Veränderungen am Zentralatom stattfindet, diente diese Linie als interner Standard.

Auch bei den Verbindungen, die keinen Kohlenstoff enthielten, findet man sehr intensive C 1s-Linien. Durch folgende Experimente kann man zeigen, daß es sich hierbei um Kohlenstoff aus dem Pumpenöl handelt, das sich als dünne Schicht auf der Probe niederschlägt.

a) Temperaturabhängigkeit der C 1s-Impulsrate

Eine Goldplatte wird in der Probenkammer auf 200°C

erhitzt und anschliessend wieder abgekühlt, wobei in Intervallen von 20°C das Intensitätsverhältnis der Au $4f_{7/2}$ -Linie zur C $1s$ -Linie registriert wird.



Temperaturabhängigkeit der C $1s$ - und Au $4f_{7/2}$ -Linien

Abbildung 7.2.A

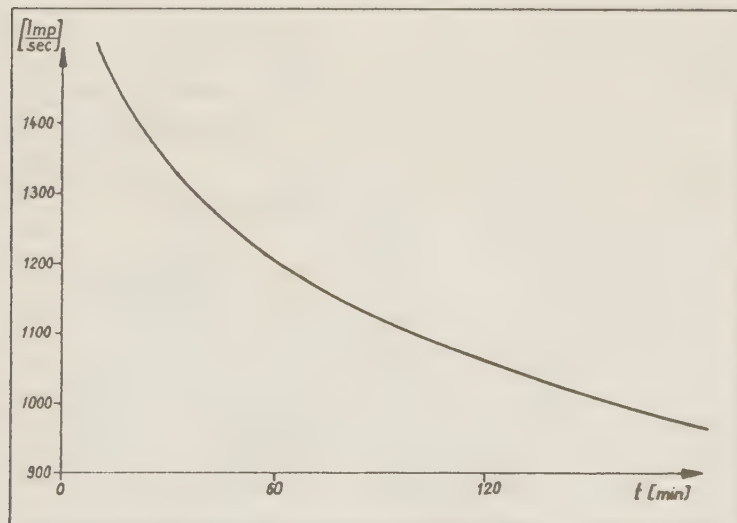
Wie aus Abb. 7.2.A hervorgeht, nimmt die Intensität der C $1s$ -Linie bis etwa 55°C zu, um dann einen nahezu konstanten Wert anzunehmen.

b) Zeitabhängigkeit der Meßimpulsrate

Wird Lithiumfluorid in die Probenkammer eingeführt und die Impulsrate über einen Zeitraum von drei Stunden verfolgt, so zeigt sich ein Intensitätsabfall, der in der ersten Stunde 24%, in der zweiten und dritten

etwa 10 % beträgt. Da im gleichen Zeitraum die Intensität der C 1s-Linie beträchtlich zunimmt, kann gefolgert werden, daß es sich um Oberflächenkontamination durch Pumpenöl handelt.

Vergleicht man die Halbwertsbreiten der C 1s-Linie von reinem Pumpenöl mit der des von Pumpenöl bedeckten Triphenylphosphins, stellt man fest, daß beide Kohlenstoffsorten bei gleicher Energie emittieren. Somit kann die



Abhängigkeit der F 1s-Impulsrate von der Zeit

Abbildung 7.2.B

C 1s-Linie als Standard verwendet werden, unabhängig davon, ob die Verbindung Phenylgruppen enthält oder nicht.

7.2.2.2. Lithiumfluorid als externer Standard - quantitative Analysen

Die scharfe und intensive F 1s-Linie des mit der Probe verriebenen Lithiumfluorids kann ebenfalls als Referenzsignal verwendet werden [5]. Wie Abbildung 7.2.C (maßstablich verkleinert) zeigt, besteht zwischen den auf C 1s = 285.0 eV und den auf F 1s = 690.0 eV bezogenen Bindungsenergien verschiedener Rumpfelektronen ein linearer Zusammenhang, so daß keine Veranlassung besteht, die LiF-Methode der bequemereren C 1s-Referenz vorzuziehen.

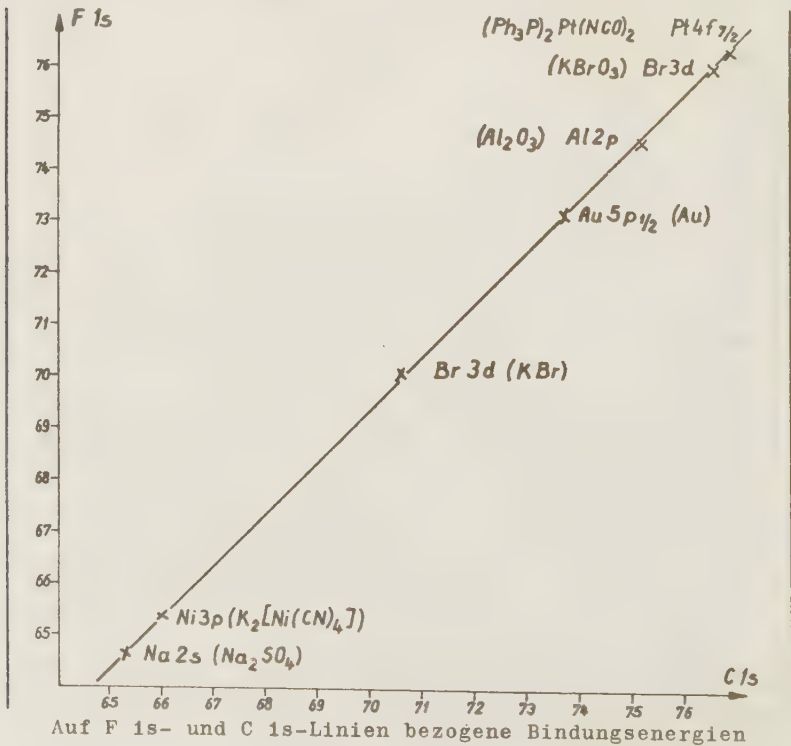


Abbildung 7.2.C

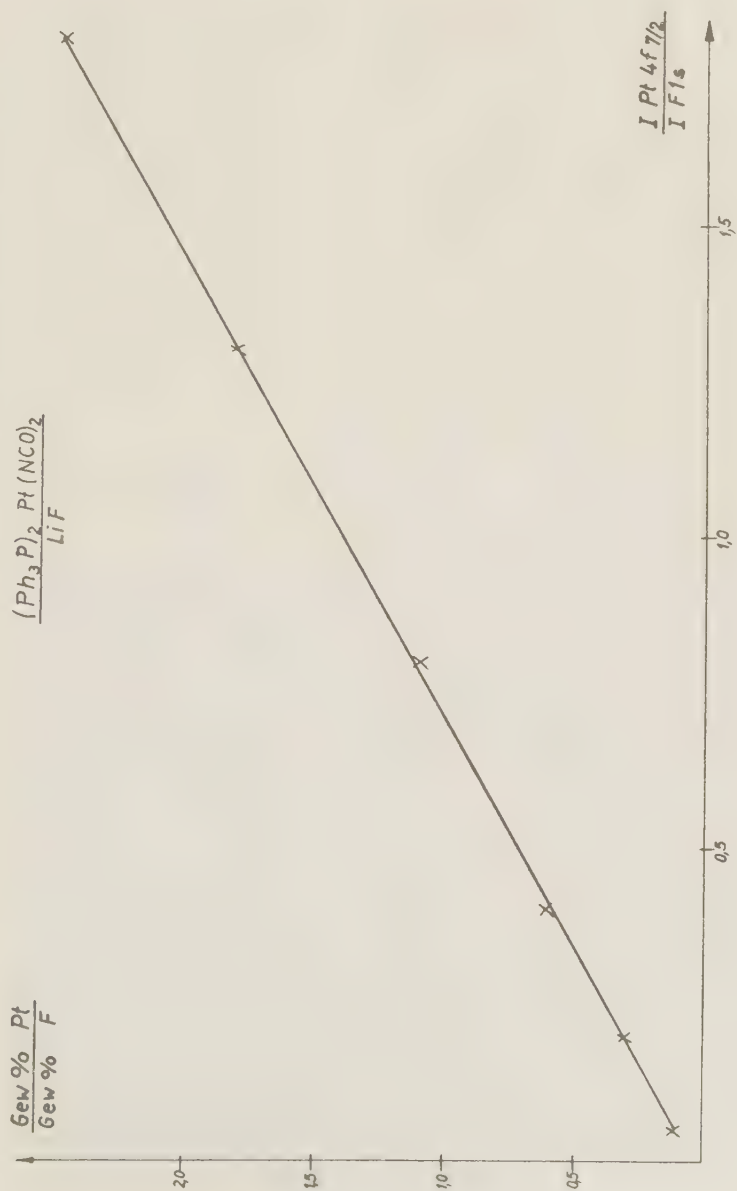


Abbildung 7.2.C

Diese Methode wurde verwendet, um festzustellen inwieweit die XPE-Spektroskopie zur quantitativen Analyse herangezogen werden kann. Da bei einer innigen Vermischung von LiF mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NCO})_2$ die durch einen Ölfilm undefinierbarer Schichtdicke bedingten Intensitätsschwankungen für das F 1s- und das Pt $4f_{5/2}$ -Signal gleich sind, sollten Intensitätsunterschiede nur von der relativen Konzentration dieser Elemente abhängen. Wie aus Abbildung 7.2.D hervorgeht, besteht zwischen dem prozentualen Verhältnis der beiden Atomsorten und dem Quotienten ihrer Impulsraten ein linearer Zusammenhang, der die Anwendung dieser Technik auch für quantitative Untersuchungen empfiehlt.

7.2.2.3. Die As 3d-Linie im $[\text{As}(\text{Ph})_4]^+$ als interner Standard

Wie aus Tabelle in 3.3. hervorgeht, bleibt die Lage der

$[\text{AsPh}_4]^+\text{X}^-$	$4f_{5/2}^a$	$4f_{5/2}^b$	E
X =			
$\text{Au}(\text{CN})_4$	91.4	92.5	1.1
AuCl_4	90.1	91.3	1.2
$\text{Au}(\text{N}_3)_4$	89.8	90.9	1.1
$\text{Au}(\text{CN})_2$	88.5	89.5	1.0
$\text{Pt}(\text{N}_3)_4$	75.0	76.0	1.0
PtCl_4	75.1	76.2	1.1
$\text{Pt}(\text{CNO})_4$	76.0	77.1	1.1
$\text{Pt}(\text{CN})_4$	76.7	77.8	1.1

Vergleich der auf $^a)\text{As } 3d = 44.1 \text{ eV}$ und $^b)\text{C } 1s = 285.0 \text{ eV}$ bezogenen $4f_{5/2}$ Bindungsenergien von Gold und Platin

Tabelle 7.2.A

As 3d-Linie in verschiedenartigen chemischen Verbindungen konstant und eignet sich daher als interner Standard. In anionischen homogenen Platin(II)- und Gold(III)-Komplexen wurden daher die Pt 4f- und Au 4f-Emissionslinien auf die 3d-Linie des Arsens bezogen. Da die Differenzen zwischen den $4f_{5/2}$ -Bindungsenergien, die auf As 3d = 44.1 eV bzw. auf C 1s = 285 eV bezogen sind, konstant bleiben (siehe Tab. 7.2.A), bringt die interne Standardisierung durch As in $[\text{AsPh}_4]^+$ gegenüber der Kohlenstoffmethode jedoch keinen entscheidenden Vorteil.

7.2.2.4. Goldbedampfung

Da die Bindungsenergie eines Rumpfelektrons als diejenige Energie definiert ist, die eingestrahlt werden muß, um das Elektron vom Rumpfniveau auf das Fermi-niveau zu heben, sollten sich bei externer Standardisierung einer elektrostatisch aufgeladenen Probe die Fermi-niveaus von Probe und Standard angleichen. Diese Bedingung wird von metallischen Leitern erfüllt, da deren elektrostatische Aufladung stets genauso groß sein wird, wie die der Probe. Als metallischer Leiter eignet sich vor allem Gold, da es gegen Oberflächenoxidation relativ unempfindlich ist. Um eine möglichst dünne Goldschicht auf der Probenoberfläche zu erzeugen, wurde metallisches Gold im Vakuum verdampft und auf der Probe abgeschieden.

Ein wesentlicher Nachteil dieser Methode besteht in den erheblichen Intensitätsverlusten; in der Regel wird eine

Verminderung der Impulsrate um 1,5 Zehnerpotenzen beobachtet. Weiterhin läßt sich die Golddekoremationsmethode nur für relativ stabile Substanzen anwenden.

Wie Betteridge, Carver und Hercules gezeigt haben [6], kann oberflächlich aufgedampftcs Gold mit der Probe unter Bildung einer Goldverbindung reagieren, und damit zu hohe Bindungsenergien der Au 4f-Referenzlinien vortäuschen.

	4f _{5/2} ^{a)}	4f _{5/2} ^{b)}	E
(Ph ₃ P) ₂ Ir(CO)ClFDN	65.2	66.4	1.2
(Ph ₃ P) ₂ Ir(CO)ClTCNÄ	65.8	67.0	1.2
(Ph ₃ P) ₂ Ir(CO)Cl	63.4	64.4	1.1
(Ph ₃ P) ₂ Ir(CO)N ₃	63.5	64.5	1.0
(Ph ₃ P) ₂ Ir(NO)HCl	63.9	65.0	1.1
(Ph ₃ P) ₃ Ir(CO)H	63.2	64.3	1.1
(Ph ₃ P) ₂ PtHCl	74.8	76.0	1.2
(Ph ₃ P) ₂ PtCl ₂	76.0	77.0	1.0
(Ph ₃ P) ₂ Pt(NCO) ₂	75.9	76.9	1.0
(Ph ₃ P) ₂ Pt(CNO) ₂	76.5	77.6	1.1

Auf Au 4f_{7/2} = 85.0 eV^{a)} und C 1s = 285.0 eV^{b)} bezogene 4f_{5/2} Bindungsenergien von Ir und Pt

Tabelle 7.2.B

Obgleich die Verwendung des Au 4f_{7/2}-Signals von aufgedampftem Gold gegenüber der C 1s-Linie oberflächlich abgcschiedenen Pumpenöls theoretisch besser begründet ist, hat sie wie Tabelle 7.2.B zeigt, in der Praxis keinen wesentlichen Vorteil.

7.2.2.5. Verwendung von Indiumfolien

Durch Einpressen der zu untersuchenden Probe in eine Indiumfolie wird zweierlei erreicht:

- a) Die Schichtdicke der Probe kann sehr niedrig gehalten werden, wodurch eine Verringerung des Ableitwiderstandes und somit niedrigere elektrostatische Aufladung erreicht wird.
- b) Wie bei der Goldbedampfung gleichen sich auch hier die Ferminiveaus an.
- c) Die Intensitätsverluste bei dieser Methode sind wesentlich geringer, da die Proben nicht bedeckt werden.

Der Nachteil dieser Methode besteht in der leichten Oxidierbarkeit der Indiumoberfläche, die zu erheblicher Verbreiterung des $\text{In } 4d_{5/2}$ -Referenzsignals und damit zu einer geringen Meßgenauigkeit im Vergleich zu den unter 7.2.2.1-4. beschriebenen Verfahren führt. In Kombination mit dem "Ionenätzverfahren", durch das die obersten Monolagen der Probe und des Standards abgetragen werden können, scheint diese Methode vorteilhaft zu sein.

7.3. Probenaufbereitung

7.3.1. Feste Proben

Feste Proben wurden fein zerrieben und auf eine Seite eines beidseitig klebenden Plastikbandes so aufgetragen,

daß die gesamte Oberfläche mit Substanz bedeckt war. Das Klebeband wurde auf einen Kupferblock fixiert, der mit dem geerdeten Probenhalter verbunden ist.

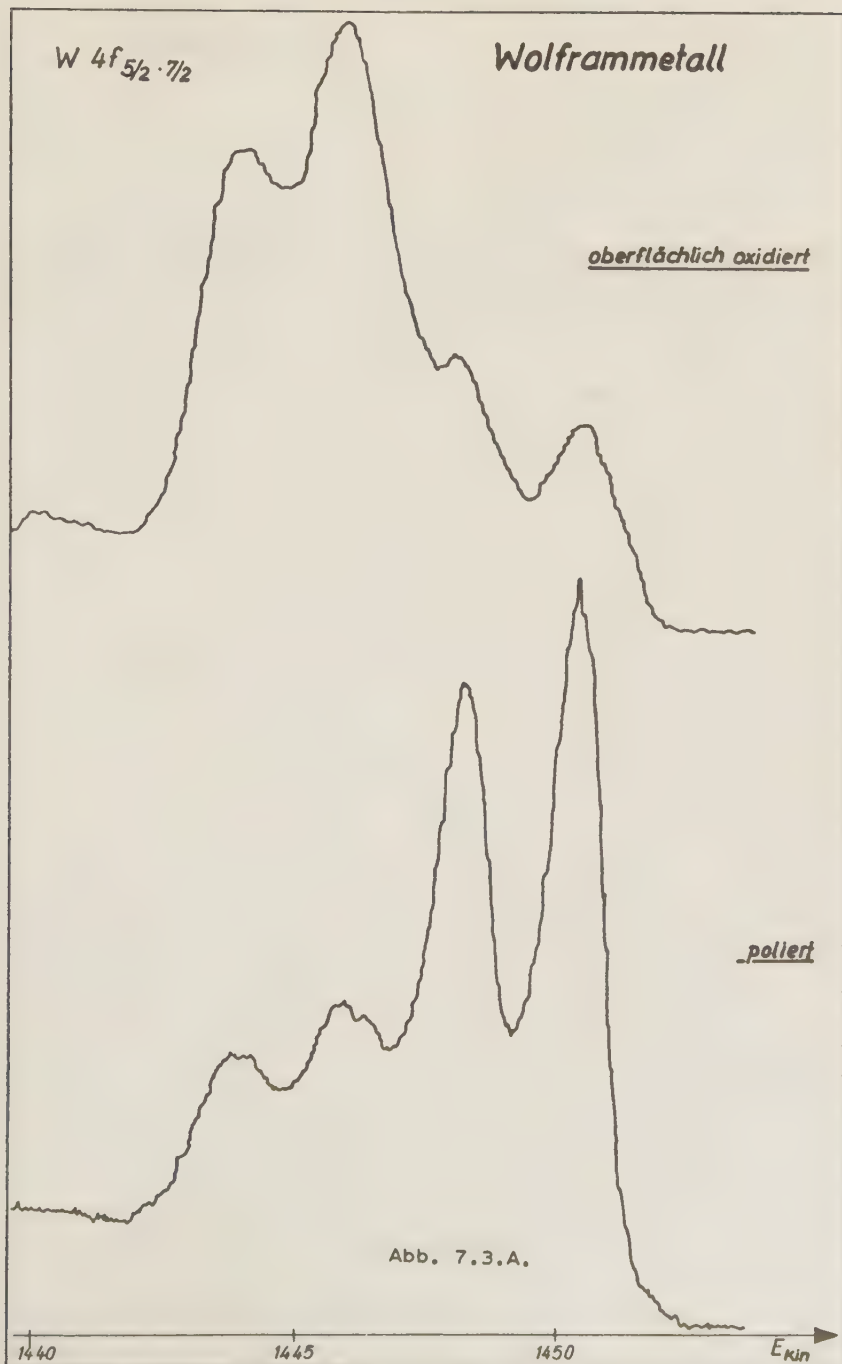
7.3.2. Flüssige Proben

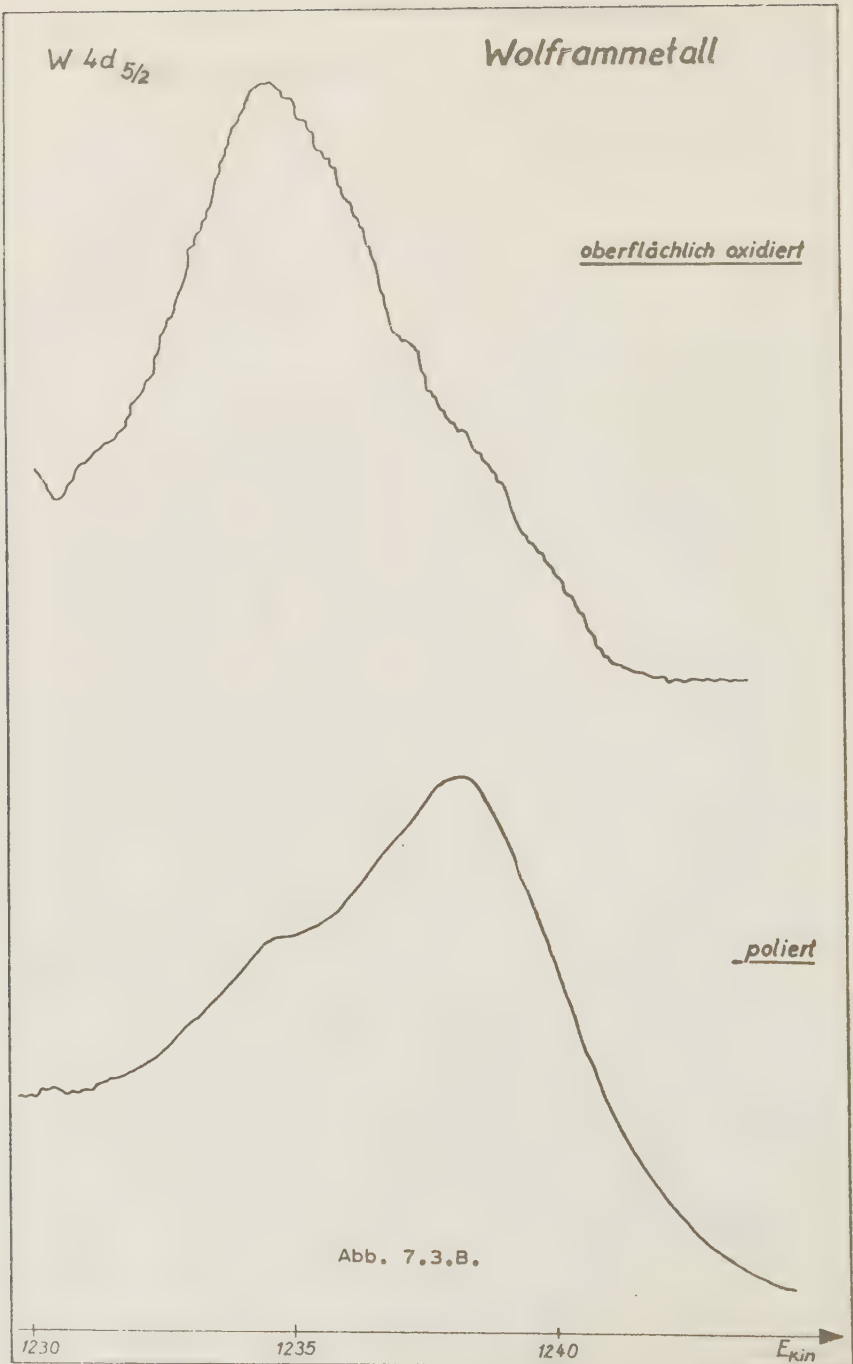
Flüssigkeiten können durch eine Einlassvorrichtung als Gas in die Probenkammer eingeleitet und auf einen bis zur Temperatur des flüssigen Stickstoffs kühlbaren Probenhalter aufkondensiert werden. Derartige Spektren zeigen besonders scharfe Linien, da Oberflächenkontamination durch Oxidationsprodukte oder Adsorbate ausgeschlossen werden kann.

7.3.3. Oberflächenoxidation

Um Oberflächenoxidation zu vermeiden, wurden empfindliche Substanzen unter Argon oder Stickstoff-Schutzgas eingeführt.

Der Einfluß der Oberflächenoxidation auf Orbitale verschiedener Energie, ist am Beispiel des Wolframs in Abbildung 7.3.A und 7.3.B gezeigt. Sauber poliertes Wolfram zeigt neben dem $4f_{5/2,7/2}$ - Dublett für das Metall bei höherer Bindungsenergie noch ein zweites Dublett, das oxidiertem Wolfram zuzuordnen ist. Das Intensitätsverhältnis der $4f$ -Elektronen von oxidiertem Wolfram zu metallischem ist kleiner als das der $4d_{5/2}$ -Elektronen, die kollisionsfreie Ausdringtiefe eines Elektrons hängt somit von seiner kine-





tischen Energie ab [7]. Wird das metallische Wolfram kurze Zeit an der Luft erhitzt, so verschwindet das Signal für metallisches Wolfram nahezu vollständig, ist aber am 4f-Niveau noch besser zu erkennen als am 4d-Niveau. Bei der Wahl der zu untersuchenden Orbitale muß daher beobachtet werden, daß Elektronen hoher kinetischer Energie größere kollisionsfreie Ausdringtiefen haben als langsame. Oberflächenverunreinigung durch Oxidation, Adsorbate etc. wirken sich auf Spektren langsamer Elektronen stärker aus als auf schnelle. Diese Tatsache kann zur Überprüfung der Reinheit der Probe ausgenutzt werden.

Literatur zu Abschnitt 7

- [1] E.Sokolowski
Arkiv. Fysik 15,1(1959).

- [2] K.Siegbahn, C.Nordling, A.Fahlman, R.Nordberg,
K.Hamrin, J.Hedman, G.Johansson, T.Bergmark,
E.S.Karlsson, I.Lindgren und B.Lindberg
ESCA: Atomic Molecular and Solid State Structure
Studied by Means of Electron Spectroscopy
Almquist and Wiksells, Uppsala (1967).

- [3] D.J.Hnatowich, J.Hudis, M.L.Perlaman, R.C.Ragaini
J.Appl.Phys. 42,4883(1971).

- [4] J.D'Ans und E.Lax
Taschenbuch für Chemiker und Physiker
Springer, Berlin (1949).

- [5] W.Bremser, persönliche Mitteilung.

- [6] D.Betteridge, J.C.Carver und D.M.Hercules
J.Electron Spec. 2,327(1973).

- [7] G.Ertl und J.Küppers
Low Energy Electrons in Surface Chemistry
Verlag Chemie (1974).

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird versucht, aus den Ionisierungsenergien von Rumpfelektronen in Übergangsmetallkomplexen, organischen und Oberflächen-Verbindungen Aussagen über deren elektronische Struktur zu machen.

1. Bei Pseudohalogenidsalzen und stickstoffhaltigen Heterokumulenen lassen sich mit einem Potentialmodell N 1s-Bindungsenergie differenzen mit MO-Daten korrelieren.
2. Die XPE-Spektren ausgewählter Komplexe des Iridiums, Rhodiums, Platins und Goldes zeigten übereinstimmend, daß Elektronendichten auf dem Zentralmetall in erster Linie von den Donor-Akzeptor-Eigenschaften der Liganden und weniger von formalen Oxidationsstufen abhängen.
3. In Nitrosylkomplexen mit linearer Metall-NO-Bindung, in denen der Ligand formal als NO-Kation beschrieben wird, ist die Elektronendichte am Stickstoff oft größer als am sp^2 -hybridisierten Nitrosylstickstoff in Komplexen mit formal negativ geladenem " NO^- ".
4. Zwischen XPE- und Mößbauerdaten besteht ein Zusammenhang, der eine Unterscheidung ermöglicht, inwieweit eine bestimmte Isomerieverschiebung auf -Donor oder -Akzeptorwirkung der Liganden zurückzuführen ist :
Zunehmende Isomerieverschiebung kann durch stärkere

-Akzeptor- oder -Donorliganden bewirkt werden. Bei -Donatoren nimmt die Gesamtelektronendichte zu, bei erhöhter -Acidität der Liganden dagegen ab. Auf der Grundlage dieses Modells werden Bindungsverhältnisse in Iridium und Goldkomplexen diskutiert.

5. Die Multiplettaufspaltungen in Verbindungen der 1. Übergangsreihe sind bei 2s-Niveaus gegenüber 3s-Niveaus erniedrigt. Damit ist direkt bewiesen, daß Multiplettaufspaltungen abstandsabhängige Austausch aufspaltungen sind.
6. In Palladium- und Iridiumkomplexen mit polymeren Liganden werden am Zentralatom die gleichen Elektronendichten gefunden wie in den analogen Komplexen mit monomeren Liganden.
7. Aus den XPE- und UPE-Spektren eines Donor(-NEt₂)-Akzeptor (-CO₂Et)-substituierten Cyclobutadiens folgt, daß es sich hierbei um zwei Aminoacrylsäureesterhälften handelt und eine rasche Doppelbindungsverschiebung stattfindet.
8. Ein Vergleich der XPE-Spektren von Cyclopropylkationen mit dem Tropylium-Ion weist auf eine delokalisierte "nichtklassische" Struktur im Dicyclopropenylkation hin.
9. Aus den XPE-Spektren lassen sich auch Informationen über die Natur von Oberflächenverbindungen erhalten:
So kann man im O 1s-Spektrum von sorbiertem Sauerstoff auf Aktivkohleoberflächen zwischen verschiedenen Ober-

flächenspezies unterscheiden.

Silber(I) wird auf der Oberfläche eines in Methanol bestrahlten Anatas reduziert, während das Silber auf entsprechend vorbehandeltem Rutil die gleiche Elektronendichte aufweist wie in nichtsorbierten Silber(I)-verbindungen.

Lebenslauf

Am 27. Mai 1945 wurde ich, Florian Holsboer, als Sohn der Schauspieler Willem und Margot Holsboer geb. Rupp in München geboren.

Seit dem Jahr 1952 besuchte ich die Gebele-Volksschule und erhielt 1965 von der Luitpold-Oberrealschule in München das Reifezeugnis.

Das Chemiestudium begann ich im Wintersemester 1965/66 an der Universität München, wo ich 1967 das Diplom-Vorexamen und 1970 die Diplomhauptprüfung ablegte. Seit Januar 1971 arbeite ich im Arbeitskreis von Prof.Dr.W. Beck an meiner Diplom- bzw. Doktorarbeit.

